

Anwendung quantenmechanischer ab initio Rechnungen zum Studium ausgewählter Kristallstrukturprobleme

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur

Michael Stephan

aus Sinsheim

Berichterstatter:	Prof. Dr. P. C. Schmidt
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. R. Kniep
Tag der Einreichung:	12. Dezember 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	22. Januar 2001

Darmstadt 2001
D17

Die Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. R. Kniep und Prof. Dr. P. C. Schmidt im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt vom Januar 1997 bis Dezember 2000 durchgeführt.

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. R. Kniep und Herrn Prof. Dr. P. C. Schmidt danke ich für die interessante Themenstellung, die Bereitschaft zur Diskussion und vielerlei Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit im Grenzgebiet zwischen anorganischer und theoretischer Festkörperchemie entscheidend beigetragen haben.

Frau Prof. Dr. B. Eisenmann und Herrn Dr. G. Cordier möchte ich für das rege Interesse an dieser Arbeit und die Unterstützung vor allem in röntgenographischen Fragen danken. Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. H. Borrmann für die Durchführung und Analyse der Imaging-Plate-Messungen.

Herrn Dr. M. Methfessel danke ich für die Überlassung des Quellcodes seines NFP-Programms und die tatkräftige Unterstützung bei programm-technischen Fragen.

Für die Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Arbeitsklima danke ich allen Mitarbeitern der Anorganischen Chemie II und der Physikalischen Chemie I, besonders Sr. Jeanne, Herbert und Ute.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Dir, Nicole und dem Dreamteam für die vielfältige Unterstützung, insbesondere für die EXAFS-Messungen, auch wenn sie keinen Eingang in die Arbeit gefunden haben.

Abschließend möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich in den letzten vier Jahren bei meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben, an dieser Stelle aber nicht namentlich erwähnt wurden.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Abkürzungen

ASA	A tom S phere A pproximation
ASW	A ugmented S pherical W ave
BR	B eever S - R oss
DFT	D ichte F unktional T heorie
EFG	E lektrischer F eld g radient
ELF	E lektronen L okalisierungs F unktion
EXAFS	E xtended X -ray A bsorption F ine S tructure
HF	H artree- F ock
FP-LMTO	F ull P otential - L M T O
LAPW	L inear A ugmented P lane W ave
LCAO-MO	L inear C ombinations of A tom i c O rbital s - M olecule O rbital s
LMTO	L inear M uffin T in O rbital s
MT	M uffin T in
NFP	N ew F ull P otential
NMR	N uclear M agnetic R esonance
NQR	N uclear Q uadrupol R esonance
NQCC	N uclear Q uadrupol C oupling C onstant
PED	P artielle E lektronen D ichte
SCF	S elf C onsistent F ield
VUV	V akuum U ltra V iolett

Variablen und Symbole

ϵ_{xc}	Austauschkorrelationsenergie
η	Asymmetrieparameter
θ, ϕ	Winkel
μ_{ex}	Austauschkorrelationspotential
ν	Zahl/Laufvariable aller Atome
$\rho(\mathbf{r})$	Elektronendichte
ρ_L	Entwicklungskoeffizienten zur Entwicklung der Ladungsdichte nach Kugelflächenfunktionen
Φ_i	Einelektronenwellenfunktion
χ_j	Basisfunktion
$\psi_{z',c}$	Winkel zwischen der kristallographischen c-Achse und der z'-Achse des elektrischen Feldgradienten
Ψ_k	Gesamtwellenfunktion des k-ten elektronischen Zustands
Ω	Volumen der Elementarzelle

a_0	Bohr'scher Radius (= 52.918 pm)
$a_{j,L}$	Entwicklungskoeffizienten
$c_{i,j}$	Entwicklungskoeffizienten zur Entwicklung nach Basisfunktionen
d	Abstand
E	Energie
E_F	Fermienergie
E_{sm}	Hankel-Energie
E_{xc}	Austauschkorrelationsenergiefunktional
f_L	Entwicklungskoeffizienten
G	reziproke Gittervektoren
\hat{H}	Hamiltonoperator
I	Einheitsmatrix
l	Bahndrehimpulsquantenzahl
l_ν	Anzahl der Basisfunktionen an Atom ν
L	Zusammenfassung von Bahn- und magnetischer Drehimpulsquantenzahl
N, n	Anzahl/Laufvariable der Elektronen
\mathbf{p}	Dipolmoment
q	Ladung
Q_{jk}	Quadrupoltensor
Q	Quadrupolmoment
\mathbf{R}_A	Atomortsvektor
R, r	Radius
R_{sm}	Breite der Hankel-Funktion
r_{MT}	Muffin-Tin-Radius
\mathbf{r}	Ortsvektor
S	Überlappmatrix
T	Funktional der kinetischen Energie
U	Funktional der potentiellen Energie
V	Elektrostatisches Potential
V_{ij}	Komponente des elektrischen Feldgradienten
V_G	Fourierkoeffizienten
$x_{i,j,k}$	Ortskoordinaten
x, y, z	Koordinaten in den drei Raumrichtungen
$\mathcal{Y}_{\mathcal{L}}$	Kugelflächenfunktion
Z_A	Atomladungszahl

Folgende Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

M. Stephan, P. C. Schmidt, R. Kniep

Bandstrukturechnungen an metallreichen Nitriden: $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$, $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$
und $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$

Bunsentagung 2000, 1.–3. Juni 2000, Würzburg

M. Stephan, P.C. Schmidt, K.C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, P. Boolchand

Investigation of Nuclear Quadrupole Interaction in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$

Z. Phys. Chem., im Druck (2001).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Methoden	3
2.1 Bandstrukturechnungen	3
2.1.1 Allgemeine Grundlagen	3
2.1.2 Dichte-Funktional-Theorie	4
2.1.3 Die NFP-(LMTO)-Methode	5
2.1.3.1 Geglättete Hankelfunktionen	6
2.1.3.2 Neue Augmentierung	7
2.2 Auswertung der Bandstrukturechnungen	8
2.2.1 Gesamtenergie	8
2.2.2 Kräfte	8
2.2.3 Partielle Zustandsdichten	8
2.2.3.1 Erweiterte Mulliken Elektronenpopulationsanalyse	9
2.2.4 Der Elektrische Feldgradient	10
2.2.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen	10
2.2.4.2 Berechnung des elektrischen Feldgradienten innerhalb des NFP-Programms	13
2.2.4.3 Verallgemeinerter Ansatz zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten	18
2.2.4.4 Asymmetrieparameter	20
2.2.4.5 Umrechnung des elektrischen Feldgradienten zwischen unterschiedlichen Einheiten	20
2.2.5 Dreidimensionale Ladungsdichten	21

2.3	Vorbemerkungen zu den Abbildungen	21
2.4	Röntgenographische Untersuchungen	22
3.	$(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{M}]_x$ vs. $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{MN}]_x$ ($\text{M} = \text{Ga, In, Tl, Ag}$)	23
3.1	Strukturvorschlag nach Literaturdaten	23
3.2	Quantenmechanische Rechnungen	27
3.2.1	Vorüberlegungen	27
3.2.2	Ergebnisse der Rechnungen	28
3.2.2.1	$(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ vs. $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$	28
3.2.2.2	$(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ vs. $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]$	33
3.3	Darstellung von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$	38
3.4	Röntgenographische Untersuchungen mittels Filmmethoden	40
3.5	Röntgenographische Untersuchungen mittels Imaging-Plate Methoden	42
4.	Kernquadrupolwechselwirkung	43
4.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	44
4.1.1	Struktur	44
4.1.2	Experimenteller elektrischer Feldgradient (EFG)	45
4.1.3	Abhängigkeit des berechneten elektrischen Feldgradienten von programmtechnischen Parametern	46
4.1.3.1	Fouriergitter	46
4.1.3.2	Anzahl der k-Punkte	47
4.1.3.3	Abbruchkriterien der Entwicklungen nach Kugelflächenfunktionen.	47
4.1.3.4	Kugelradien	48
4.1.3.5	Wahl der Basisfunktionen	50
4.1.3.6	Fazit	52
4.1.4	Ergebnisse der ab initio Rechnungen	52
4.1.5	Qualität der berechneten Feldgradienten im Vergleich zu experimentellen und theoretischen Arbeiten	53

4.2	Übertragbarkeit auf andere Systeme	54
4.3	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ (BAM)	57
4.3.1	Struktur	57
4.3.2	Experimenteller elektrischer Feldgradient	59
4.3.3	Ergebnisse und Diskussion der ab initio Rechnungen . . .	59
5.	Struktur und Chemische Bindung	65
5.1	(Ca ₇ N ₂)[Tl] ₂ Tl	66
5.1.1	Struktur	66
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion der ab initio Rechnungen . . .	67
5.2	(Ca ₄ N)[In] ₂	72
5.2.1	Struktur	72
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion der ab initio Rechnungen . . .	74
5.3	(Ca ₂ N)Au	77
5.3.1	Struktur	77
5.3.2	Ergebnisse und Diskussion der ab initio Rechnungen . . .	79
6.	Zusammenfassung und Ausblick	83
	Literaturverzeichnis	87
	Anhang	97
	A. Kristallographische Daten und NFP-Parameter	99
	B. Hilfsmittel	105

1. Einleitung und Problemstellung

Seit den Anfängen der Chemie sind Wissenschaftler nicht nur an den makroskopischen physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen von Verbindungen interessiert, sondern stellen auch immer wieder die Frage nach der mikroskopischen Struktur und den Bauzusammenhängen von Molekülen und Festkörpern.

Mit der Entdeckung und Untersuchung der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen durch Laue [1] und der Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse [2, 3] entstand ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung des Aufbaus von Kristallen. Neben der Röntgenbeugung haben sich im Bereich der Strukturuntersuchung mit Neutronen- und Elektronenbeugung weitere Beugungsmethoden etabliert. Beugungsmethoden besitzen jedoch ganz allgemein den Nachteil, dass sie über eine große Zahl an Elementarzellen mitteln, also nur eine statistische Information liefern. Hierdurch wird die Untersuchung un- oder teilgeordneter Systeme sehr schwierig bis unmöglich. Und auch die Untersuchung dotierter Systeme ist nicht ohne weiteres möglich.

Informationen über die lokale Umgebung eines Sondenatoms können Mößbauer- und Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS), sowie NMR/NQR-Messungen liefern. Die Interpretation der Messungen ist häufig, gerade im Hinblick auf strukturelle Fragen, sehr schwierig und beschränkt sich auf die direkte Umgebung des Messkerns. So sind gerade die aus Mößbauer- oder NQR-Messungen gewonnenen elektrischen Feldgradienten sehr empfindlich gegenüber Veränderungen in den Abständen zu benachbarten Atomen und der Koordinationsgeometrie. Quantitative Rückschlüsse auf Struktur und Bindung sind jedoch kaum möglich.

So stellen für beide experimentellen Felder – Beugungsmethoden und „lokale“ Sonden – quantenmechanische ab initio Methoden eine ideale Ergänzung dar. Zum einen liefern sie für eine vorgegebene Struktur alle Einzelheiten der chemischen Bindung, zum anderen erlauben sie durch Computersimulation die thermodynamische Stabilität von möglichen Fehlordnungen zu untersuchen bzw. Fehlordnungsmodelle zu vergleichen. Die quantenmechanische Berechnung spektroskopischer Daten erlaubt durch den Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten Messgrößen einen Zusammenhang zur Gesamtstruktur herzustellen.

Das Problem bei dieser Art der theoretischen Untersuchungen ist, dass eine hohe Rechengenauigkeit erforderlich ist. Für komplexe Systeme – Systeme mit einer großen Anzahl an Atomen in der Elementarzelle – kann selbst mit heutigen Com-

putern die Rechenzeit schnell unpraktikabel hoch werden. In den letzten Jahren wurde ein neues Bandstrukturenprogramm entwickelt, das durch die Verwendung neuartiger Basisfunktionen die Beschränkung auf einen minimalen Basissatz erlaubt. Durch eine geschickte Wahl der Basis kann dieses Programm Genauigkeiten erreichen, die bisher nur mit wesentlich aufwendigeren Programmen möglich war.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Programm (NFP) um Berechnungsmöglichkeiten zu erweitern, die für aktuelle Fragestellungen relevant sind, um diese dann auf ausgewählte Probleme anzuwenden. Hierbei handelt es sich um das Studium des elektrischen Feldgradienten in Leuchtstoffen, die Untersuchung von Fehlordnung in Gittern und die Beschäftigung mit der chemischen Bindung durch Analyse der energieaufgelösten Elektronendichteverteilung.

Nach einer kurzen, allgemeinen Einführung in die Theorie der Bandstrukturenrechnungen wird im methodischen Teil der Arbeit (Kap. 2) ausführlich auf die mathematische Herleitung der in das NFP-Programm implementierten Berechnungen der partiellen Zustandsdichten und des elektrischen Feldgradienten eingegangen.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der offenen Frage bezüglich der korrekten Struktur der vier isotypen Verbindungen $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ [4] und Ag [5]). Die Struktur enthält Kanäle, in denen das Erdmetall bzw. Silber lokalisiert ist. Auf Grund diffuser Anteile in der Elektronendichte sind die genauen Positionen der Atome im Kanal nicht vollständig bekannt. Hier sollen mit Hilfe der ab initio Rechnungen weitere Informationen gesammelt und ein detailliertes Fehlordnungsmodell erarbeitet werden.

Die Anwendung von Bandstrukturenrechnungen auf dotierte Systeme wird in Kapitel 4 vorgestellt. Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der Positionen, auf denen Europium in die Struktur des europiumdotierten Barium-Magnesium-Aluminats $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) eingebaut wird. Das System findet als blauer Leuchtstoff in Fluoreszenzlampen eine großtechnische Anwendung. Zur Klärung dieser Frage durchgeführte ^{151}Eu -Mößbauer-Messungen [6, 7] werden durch Bandstrukturenrechnungen ergänzt. Durch den Vergleich der mit beiden Methoden gewonnenen elektrischen Feldgradienten werden die Einbaupositionen von Europium in BAM vorausgesagt.

Das letzte Themengebiet dieser Arbeit (Kap. 5) beschäftigt sich mit Fragen der chemischen Bindung in den metallreichen Nitriden $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ [4], $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ [8] und $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ [9]. Anhand dieser drei Verbindungen wird gezeigt, dass ab initio Rechenmethoden, vor allem durch die Auswertung der partiellen Zustandsdichten und partieller Elektronendichten, ein Verständnis komplexer Bindungsverhältnisse ermöglichen.

2. Methoden

2.1 Bandstrukturechnungen

Zu Beginn der Arbeit soll kurz auf die Grundlagen der Bandstrukturechnungsverfahren eingegangen werden. Hierbei werden die Schwerpunkte auf den neuen Ansätzen im LMTO-Formalismus, auf denen das für diese Arbeit verwendete Programm beruht, und den sich daraus ergebenden Vorteilen liegen. Daran anschließend wird ausführlich auf die Berechnung der partiellen Zustandsdichten und des elektrischen Feldgradienten eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit in das Programm implementiert wurden.

2.1.1 Allgemeine Grundlagen

Die elektronischen Eigenschaften eines Systems werden durch die Vielteilchen-Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (2.1)$$

beschrieben. \hat{H} ist der Hamilton-Operator, Ψ_k die Gesamtwellenfunktion aller Teilchen und E_k die zugehörige Energie des k -ten Zustands. Die Schrödingergleichung lässt sich jedoch nur für sehr einfache Systeme (z. B. das Wasserstoffatom) exakt lösen, für Fälle mit mehr als einem Elektron ist die Einführung von Näherungen notwendig.

An erster Stelle ist hier die Born-Oppenheimer-Näherung [10] zu nennen. Elektronen bewegen sich auf Grund ihrer gegenüber Atomkernen viel geringeren Masse deutlich schneller, weshalb in guter Näherung davon ausgegangen werden kann, dass sich das elektronische System sofort an jede Bewegung der Atomkerne anpasst und sich deshalb immer im energetischen Minimum befindet. Hierdurch ist es möglich, Elektronen- und Kernbewegung zu separieren und die Schrödingergleichung nur für den elektronischen Teil unter Fixierung der Kernpositionen zu lösen.

Eine weitere wichtige Vereinfachung stellte die von Hartree [11] eingeführte Approximation der Vielteilchenwellenfunktion durch ein Produkt aus Einteilchenwellenfunktionen

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

dar, wobei \mathbf{r}_i die Spinkoordinaten der N Elektronen sind.

In diesem Zusammenhang stellt das Variationstheorem ein wichtiges Prinzip der Quantenmechanik dar. Es besagt, dass der Energieerwartungswert einer beliebigen Wellenfunktion immer größer oder gleich dem Energieerwartungswert der wahren Grundzustandswellenfunktion ist:

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (2.3)$$

Somit kann ein Verfahren (SCF) angewendet werden, das es ermöglicht, durch Variation der approximierten Wellenfunktion den Energieerwartungswert zu minimieren, um sich der exakten Wellenfunktion anzunähern.

Die klassische Hartree-Fock-Roothaan Methode [12, 13] nähert die Gesamtwellenfunktion durch ein antisymmetrisches Produkt von Eielektronenwellenfunktionen $\phi_i(\mathbf{r})$ an, die ihrerseits durch eine Linearkombination von n Basisfunktionen $\chi_k(\mathbf{r})$ ausgedrückt werden.

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^n c_{ki} \chi_k(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Die Koeffizienten c_{ki} werden in iterativen Zyklen optimiert.

2.1.2 Dichte-Funktional-Theorie

Einen deutlich anderen Ansatz wählt die Dichte-Funktional-Theorie (DFT). Hohenberg und Kohn konnten beweisen, dass alle Grundzustandseigenschaften eines Systems Funktionale seiner Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ darstellen [14]. Somit sind alle physikalischen Observablen allein durch die Kenntnis der Elektronendichte und des entsprechenden Funktionals zugänglich. Hier liegt jedoch auch ein Problem der Dichte-Funktional-Theorie: Viele Funktionale, insbesondere das der Gesamtenergie, sind nicht exakt bekannt und es existiert auch kein allgemein gültiges Verfahren zu ihrer Erzeugung. Durch Anwendung des Variationsprinzips ist es möglich, die Grundzustandselektronendichte durch Minimierung der Gesamtenergie iterativ zu berechnen.

Kohn und Sham führten das Funktional der Energie in der heute gebräuchlichen Form [15]

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

ein, wobei $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen und $U[\rho(\mathbf{r})]$ die klassisch elektrostatischen Kern-Kern-, Kern-Elektron- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beschreibt. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ wird Austausch-Korrelations-term genannt und beinhaltet sämtliche Beiträge, die in den anderen Termen nicht berücksichtigt sind, wie z. B. der

- des Elektronenaustausches
- der Elektronenkorrelation
- zur Korrektur der kinetischen Energie um die kinetische Energie wechselwirkender Elektronen.
- zur Korrektur der Selbstwechselwirkung im klassischen Coulomb-Term.

Wird die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ in der Form

$$[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.6)$$

aus Eielektronenwellenfunktionen (Kohn-Sham-Orbitale) $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ aufgebaut, so ergibt sich für die Terme in Glg.(2.5) folgende Form:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) (-\nabla^2) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} U[\rho(\mathbf{r})] = & 2 \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \sum_A^{\nu} \frac{-Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \int \frac{[\phi_i^{KS}(\mathbf{r})]^2 [\phi_j^{KS}(\mathbf{r}')]^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + \sum_A^{\nu} \sum_B^{\nu} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int [\phi_i^{KS}(\mathbf{r})]^2 \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

2.1.3 Die NFP-(LMTO)-Methode

Es gibt zahlreiche Methoden, die auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhen. Die zur Zeit auf Festkörperprobleme am häufigsten angewendeten Methoden sind LAPW (Linear Augmented Plane Wave) [16–18], LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals) [16, 19–21] und ASW (Augmented Spherical Wave) [22, 23], die sich unter anderem in der Art der verwendeten Basisfunktionen unterscheiden. LAPW verwendet ebene Wellen als Basis, bei LMTO kommen Neumann- und Besselfunktionen zum Einsatz. Die Basisfunktionen bei ASW sind Hankel- und Besselfunktionen. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Methoden ist die Näherung des Kristallpotentials. Die ASA-Methoden (Atomic Sphere Approximation) [24] nähern das Kristallvolumen durch das Volumen überlappender

Atomkugeln an, die an den einzelnen Atompositionen zentriert sind. Die Radien der Atomkugeln werden so gewählt, dass die Summe aller Kugelvolumina gleich dem Volumen der Elementarzelle ist. Das Potential wird innerhalb der Kugeln als kugelsymmetrisch angenommen und außerhalb auf null gesetzt. Im Gegensatz hierzu teilen die Full-Potential-Methoden (FP) [24] das Kristallvolumen in nicht überlappende Muffin-Tin-Kugeln und einen interstitiellen Bereich ein und verwenden die richtige Kristallsymmetrie für das Potential innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln.

Die von uns verwendete NFP-(LMTO)-Methode [25–27] ist eine Weiterentwicklung der FP-LMTO-Methode [28]. Charakteristisch für beide Methoden ist die Verwendung von atomzentrierten Basisfunktionen mit wohl definiertem Drehimpuls. Die beiden wesentlichen, neuen Elemente in der NFP-Methode sind:

- die Verwendung geglätteter Hankelfunktionen als Basisfunktionen, die im Gegensatz zu den normalen Hankelfunktionen keine Polstelle mehr an ihrem Ursprung besitzen.
- die Neuformulierung der Augmentierung, wodurch die Verwendung von Leerkugeln überflüssig wird und erstmals Kräfte richtig berechnet werden können.

Auf beide Punkte soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

2.1.3.1 Geglättete Hankelfunktionen

Abbildung 2.1 zeigt einen Vergleich zwischen normalen und geglätteten Hankelfunktionen (der exakte funktionale Zusammenhang und die Bedeutung der Parameter kann der Arbeit von E. Bott [26] entnommen werden). Beide zeigen für große Radien einen exponentiellen Abfall und die geglätteten Hankelfunktionen sind identisch zu den normalen Hankelfunktionen. Zu kleineren Radien gehen die polstellenfreien, glatten Hankelfunktionen in ein r^l Verhalten über, während die normalen Hankelfunktionen stets einem $1/r^{l+1}$ Verlauf folgen und eine Polstelle am Ursprung besitzen.

Die Vorteile der geglätteten Hankelfunktionen liegen in der Tatsache, dass durch das Hinzukommen eines weiteren Parameters („smoothing“-Radius, s. [26]) die Basisfunktionen das atomare Verhalten besser beschreiben und so eine Verkleinerung des Basissatzes möglich ist. Die Erfahrung hat gezeigt, dass mit lediglich einer Funktion pro Drehimpuls (single- κ) sehr gute Ergebnisse zu erhalten sind.

Außerdem ist die Beseitigung der Polstellen in den Hankelfunktionen, die nun im gesamten Raum definiert sind, eine zwingende Voraussetzung für die im Folgenden beschriebene Neuformulierung der Augmentierung.

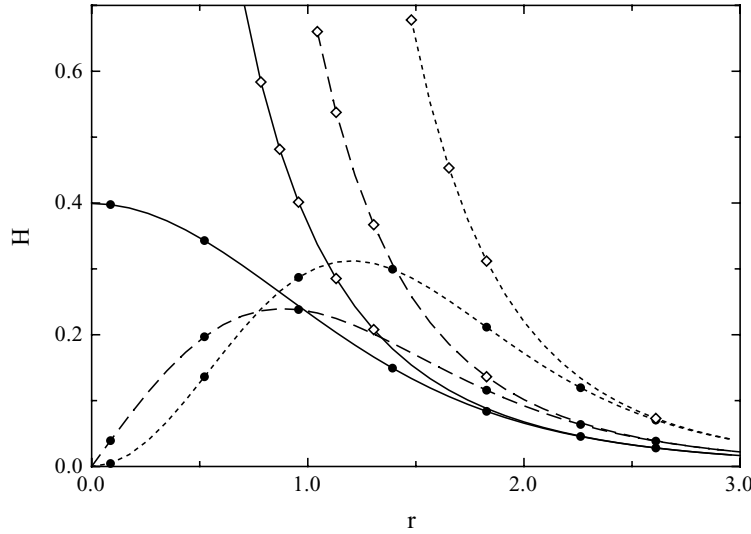


Abb. 2.1: Vergleich zwischen glatten(●) und normalen(◇) Hankelfunktionen ($R_{sm} = 1.0, E_{sm} = -1.0$) für unterschiedliche Drehimpulse $l = 0$ (durchgezogene Linie), $l = 1$ (gestrichelte Linie) und $l = 2$ (gepunktet).

2.1.3.2 Neue Augmentierung

Die neu formulierte Augmentierung zeichnet sich dadurch aus, dass sämtliche Größen, wie z. B. die Elektronendichte und das Potential, in einen glatten Anteil, der sich über die gesamte Zelle erstreckt, und in lokale Anteile aufgespalten werden. Für die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ sieht dies folgendermaßen aus:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \sum_{\nu} \{ \rho_{1\nu}(\mathbf{r}) - \rho_{2\nu}(\mathbf{r}) \}. \quad (2.10)$$

Ausgehend von einer glatten, auf einem regulären Gitter definierten Dichte $\rho_0(\mathbf{r})$, die den interstitiellen Bereich repräsentiert, wird für jedes Atom ν die exakte Dichte $\rho_{1\nu}(\mathbf{r})$ innerhalb der Atomkugel hinzuaddiert. $\rho_{1\nu}(\mathbf{r})$ enthält die gesamte, nach Drehimpulsen entwickelte, Rumpf- und Valenzladungsdichte. Um im Bereich der Atomkugeln keinen Fehler zu machen, muss deshalb mit $\rho_{2\nu}(\mathbf{r})$ der, ebenfalls nach Drehimpulsen entwickelte, Beitrag, den $\rho_0(\mathbf{r})$ innerhalb der Kugel besitzt, wieder abgezogen werden. Analog lässt sich auch das Potential formulieren:

$$V(\mathbf{r}) = \tilde{V}_0^{es}(\mathbf{r}) + \sum_{\nu} \{ V_{1\nu}^{es}(\mathbf{r}) - \tilde{V}_{2\nu}^{es}(\mathbf{r}) \}. \quad (2.11)$$

Diese Art der Augmentierung führt unter Anderem dazu, dass bei der Entwicklung nach Drehimpulsen nur wenige Drehimpulse berücksichtigt werden müssen. Die einfache Formulierung eines Kräfte-Theorems ermöglicht außerdem die zuverlässige Berechnung der Kräfte auf die einzelnen Atome.

2.2 Auswertung der Bandstrukturrechnungen

2.2.1 Gesamtenergie

Ein elementares Ergebnis jeder quantenmechanischen Rechnung ist die, in einem selbstkonsistenten Zyklus bestimmte, Gesamtenergie des Systems. Der Absolutwert der berechneten Energie ist von sehr vielen Parametern abhängig und deshalb nur sehr eingeschränkt verwendbar. Energiedifferenzen lassen sich jedoch sehr gut auswerten. So ist es problemlos möglich, die thermodynamische Stabilität unterschiedlicher Modifikationen einer Verbindung zu untersuchen und Umwandlungsenthalpien zu berechnen.

2.2.2 Kräfte

Wie bereits erwähnt, bietet NFP die Möglichkeit, Kräfte, die auf den Atomen liegen, zu berechnen. Die Interpretation dieser Kräfte soll an einem kurzen Beispiel erläutert werden:

Liegt ein Atom, das regelmäßig oktaedrisch koordiniert ist, im Zentrum des Oktaeders, also auf seiner thermodynamisch stabilen Position, sind die auf dem Atom liegenden Kräfte exakt Null. Wird das Atom nun ausgelenkt und damit das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht, treten Kräfte am Atom auf, die in Richtung der Gleichgewichtslage zeigen. Dies lässt umgekehrt auch den Schluss zu, dass sich Systeme, bei deren Berechnung Kräfte an den Atomen auftreten, nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

2.2.3 Partielle Zustandsdichten

Eine weit verbreitete Methode zur Analyse quantenmechanischer Rechnungen im Hinblick auf Partialladungen, Ladungsübertrag und Bindungscharakter ist die Aufteilung der Gesamtzustandsdichte in ihre „atomaren“ Anteile. In der LCAO-MO-Theorie, die sich problemlos auf die Dichte-Funktional-Theorie übertragen lässt, wird die Einelektronenwellenfunktion ϕ_n des n -ten Eigenwertes als Linearkombination atomzentrierter Basisfunktionen

$$\phi_n = \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} c_{\nu,l} \chi_{\nu,l} \quad (2.12)$$

dargestellt, wobei N die Gesamtzahl der Atome und l_{ν} die Zahl der Basisfunktionen am ν -ten Atom ist. Ist ϕ_n normiert

$$\langle \phi_n^* | \phi_n \rangle = \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} \sum_{\nu'}^N \sum_{l'}^{l'_{\nu'}} c_{\nu,l}^* c_{\nu',l'} \langle \chi_{\nu,l}^* | \chi_{\nu',l'} \rangle = 1, \quad (2.13)$$

so ist die Partiaalladung von Atom ν und Drehimpuls l nach der Standard-Mulliken-Analyse

$$q_{\nu,l}^{(M)} = \sum_{\nu'}^N \sum_{l'}^{l'_{\nu'}} c_{\nu,l}^* c_{\nu',l'} \langle \chi_{\nu,l}^* | \chi_{\nu',l'} \rangle, \quad (2.14)$$

bzw. unter Verwendung der Überlapp-Matrix-Elemente $S_{\nu,l,\nu',l'} = \langle \chi_{\nu,l}^* | \chi_{\nu',l'} \rangle$,

$$q_{\nu,l}^{(M)} = c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l} + \sum_{\nu' \neq \nu}^N \sum_{l' \neq l}^{l'_{\nu'}} c_{\nu,l}^* c_{\nu',l'} S_{\nu,l,\nu',l'} \quad \text{mit} \quad (2.15)$$

$$1 = \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} q_{\nu,l}^{(M)}, \quad (2.16)$$

Die Nichtdiagonalterme tragen je zur Hälfte zu $q_{\nu,l}^{(M)}$ und $q_{\nu',l'}^{(M)}$ bei. Je nach Größe der Überlappung kommt es im Falle polarer oder ionischer Bindungen häufig zu unphysikalischen, negativen Werten oder Werten größer eins der so definierten Partiaalladung.

2.2.3.1 Erweiterte Mulliken Elektronenpopulationsanalyse

Eine Möglichkeit zur Beseitigung des oben beschriebenen Artefaktes ist die Wichtung der Nichtdiagonalelemente relativ zu den Eigenvektoren [29]. Durch einsetzen von Glg. (2.15) in Glg. (2.16) ergibt sich,

$$1 = \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l} + \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} \sum_{\nu' \neq \nu}^N \sum_{l' \neq l}^{l'_{\nu'}} c_{\nu,l}^* c_{\nu',l'} S_{\nu,l,\nu',l'}. \quad (2.17)$$

Die Summe der Diagonalelemente wird vereinfachend als

$$D = \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l} \quad (2.18)$$

definiert, wodurch auch die Summe der Nichtdiagonalelemente nach (Glg. 2.17) zu

$$1 - D = \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} \sum_{\nu' \neq \nu}^N \sum_{l' \neq l}^{l'_{\nu'}} c_{\nu,l}^* c_{\nu',l'} S_{\nu,l,\nu',l'} \quad (2.19)$$

vereinfacht werden kann.

Wird nun Glg. (2.17) erweitert,

$$1 = \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l} + \frac{\sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l}}{\sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l}} \left[\sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} \sum_{\nu' \neq \nu}^N \sum_{l' \neq l}^{l'_{\nu'}} c_{\nu,l}^* c_{\nu',l'} S_{\nu,l,\nu',l'} \right], \quad (2.20)$$

und unter Verwendung von Glg. (2.18 + 2.19) umgeschrieben,

$$1 = \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l} + \sum_{\nu}^N \sum_l^{l_{\nu}} c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l} \frac{1-D}{D}, \quad (2.21)$$

können gemäß der Definition der Mullikenschen Elektronenpopulation (s. Glg. 2.16) die Partialladungen $q_{\nu,l}$ wie folgt berechnet werden:

$$q_{\nu,l} = c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l} + c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l} \frac{1-D}{D} \quad (2.22)$$

$$= \frac{c_{\nu,l}^* c_{\nu,l} S_{\nu,l,\nu,l}}{D}. \quad (2.23)$$

Hieraus ist sofort ersichtlich, dass $q_{\nu,l}$ im Bereich $0 \leq q_{\nu,l} \leq 1$ liegen muss. Diese Definition der Partialladung wurde im Rahmen dieser Arbeit in das NFP-Programm implementiert.

2.2.4 Der Elektrische Feldgradient

Der elektrische Feldgradient ist eine empfindliche Sonde für die lokale chemische und strukturelle Umgebung eines Atomkerns. Die wichtigsten experimentellen Methoden zur Messung des EFG sind NMR-/NQR- und Mößbauer-Spektroskopie, jedoch ist die Interpretation der Ergebnisse vor allem im Hinblick auf strukturelle Aspekte ohne begleitende quantenmechanische Rechnungen sehr schwierig. Es ist jedoch möglich, durch die Berechnung des Feldgradienten für unterschiedliche Strukturen und den Vergleich mit den experimentellen Werten Rückschlüsse auf die strukturellen Gegebenheiten im System zu ziehen. An dieser Stelle soll nun ausführlich auf die mathematische Ableitung der Berechnung des elektrischen Feldgradienten [30] eingegangen werden.

2.2.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Ein Atomkern mit der Kernladungsverteilung $\rho_{\nu}(\mathbf{r}_{\nu})$, wobei \mathbf{r}_{ν} die Koordinaten relativ zum Mittelpunkt des Kerns ($\mathbf{r}_{\nu} = 0$) sind, der sich in einem durch die Umgebung erzeugten Potential $V_e(\mathbf{r}_{\nu})$ befindet, besitzt eine Energie von

$$E = \int \rho_{\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) V_e(\mathbf{r}_{\nu}) d^3r. \quad (2.24)$$

Aufgrund der Tatsache, dass der Atomkern um fünf Größenordnungen kleiner ist als atomare Abstände, ist es möglich, das Potential $V_e(\mathbf{r}_{\nu})$ durch die ersten drei

Terme einer Talor-Reihenentwicklung zu approximieren.

$$V_e(\mathbf{r}_\nu) \approx V_e(\mathbf{0}) + \nabla V_e(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{r}_\nu + \frac{1}{2} \mathbf{r}_\nu^T \Delta V_e(\mathbf{0}) \mathbf{r}_\nu \quad (2.25)$$

$$= V_e(\mathbf{0}) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_\nu + \frac{1}{2} \mathbf{r}_\nu^T \Delta V_e(\mathbf{0}) \mathbf{r}_\nu \quad (2.26)$$

Hierbei gibt $\mathbf{E} := -\nabla V_e(\mathbf{0})$ das elektrische Feld und $\Delta V_e(\mathbf{0})$ den elektrischen Feldgradienten mit seinen Einzelkomponenten

$$V_{jk} := \frac{\partial^2 V_e(\mathbf{0})}{\partial x_j \partial x_k} \quad (2.27)$$

am Ursprung an. Durch Einsetzen der Ladung am Atomkern

$$q = \int \rho_\nu(\mathbf{r}_\nu) d^3r, \quad (2.28)$$

seines Dipolmomentvektors

$$\mathbf{p} = \int \rho_\nu(\mathbf{r}_\nu) \mathbf{r}_\nu d^3r \quad (2.29)$$

und seines Quadrupolmomenttensors mit den Komponenten $(Q')_{jk}$

$$Q'_{jk} = \int \rho_\nu(\mathbf{r}_\nu) x_j x_k d^3r \quad (2.30)$$

in die Gleichungen (2.24) und (2.26) ergibt sich für die Energie

$$E = V_e(\mathbf{0}) q - \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q'_{jk} V_{jk}. \quad (2.31)$$

Aus der Definition (2.27) ist leicht ersichtlich, dass der Tensor $(V)_{jk}$ symmetrisch ist, wodurch sich immer ein Koordinatensystem (Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradienten) finden lässt, in dem $(V)_{jk}$ zur Diagonalmatrix wird.

Hierdurch ergibt sich

$$E = V_e(\mathbf{0}) q - \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2} \sum_j Q'_{jj} V_{jj}. \quad (2.32)$$

Durch Definition von

$$Q'_r := \int \rho_\nu(\mathbf{r}_\nu) r_\nu^2 d^3r = \sum_j Q'_{jj} \quad (2.33)$$

und den Komponenten Q_{jk} des spurlosen Quadrupolmoment Tensors $(Q)_{jk}$ zu

$$Q_{jk} := 3Q'_{jk} - Q'_r \quad (2.34)$$

und Berücksichtigung der Tatsache, dass das Dipolmoment eines Atomkerns \mathbf{p} grundsätzlich verschwindet,

$$\mathbf{p} = \mathbf{0}, \quad (2.35)$$

folgt aus den Gleichungen (2.32), (2.34) und (2.35)

$$E = V_e(\mathbf{0}) q + \frac{1}{6} \sum_j Q_{jj} V_{jj} + \frac{1}{6} Q'_r \sum_j V_{jj}. \quad (2.36)$$

Des Weiteren lässt sich $\sum_j V_{jj} = \Delta V_e(\mathbf{0})$ unter Anwendung der Poisson-Gleichung in

$$\sum_j V_{jj} = -8\pi \rho_e(\mathbf{0}) \quad (2.37)$$

umformen, wobei ρ_e die elektronische Ladungsdichte ist.

Die für einen spektroskopischen Übergang des Kerns aus einem Anfangszustand (i) in einen Endzustand (f), bei dem sich lediglich die Orientierung des Kerns (Quadrupolaufspaltung) ändert, notwendige Energie berechnet sich aus (2.36) und (2.37) zu

$$\begin{aligned} \Delta E &: = E^f - E^i \\ &= \frac{1}{6} \left(\sum_j Q_{jj}^f V_{jj}^f - \sum_j Q_{jj}^i V_{jj}^i \right) + \frac{1}{6} Q'_r (-8\pi \rho_e^f(\mathbf{0}) + 8\pi \rho_e^i(\mathbf{0})) \\ &= \frac{1}{6} \left(\sum_j Q_{jj}^f V_{jj}^f - \sum_j Q_{jj}^i V_{jj}^i \right). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Da lediglich s-Elektronen Ladungsdichte am Kern aufweisen und für diese aus Symmetriegründen $V_{11} = V_{22} = V_{33}$ gilt, vereinfacht sich (2.37) zu

$$V_{jj} = -\frac{8\pi}{3} \rho_e(\mathbf{0}) \quad \text{für alle } j \in \{1, 2, 3\}. \quad (2.39)$$

Unter weiterer Verwendung von

$$\sum_j Q_{jj}^f = \sum_j Q_{jj}^i = 0 \quad (2.40)$$

(vgl. (2.33), (2.34)) ergibt sich schließlich

$$\Delta E = \frac{1}{6} \left(-\frac{8\pi}{3} \rho_e(\mathbf{0}) \sum_j Q_{jj}^f + \frac{8\pi}{3} \rho_e(\mathbf{0}) \sum_j Q_{jj}^i \right) = 0. \quad (2.41)$$

Die Addition einer Konstante auf sämtliche Diagonalelemente des elektrischen Feldgradiententensors hat keinen Einfluss auf die Energiedifferenz, weshalb lediglich Beiträge zum elektrischen Feldgradiententensor berücksichtigt werden müssen, die nicht der Form Faktor \times Einheitsmatrix (cI) genügen.

Ändert sich wie z. B. bei der Mößbauer-Spektroskopie während des Übergangs auch die Form des Kerns, d. h. $Q_r^f \neq Q_r^i$, so ist ein weiterer, additiver Term (Isomerieverschiebung)

$$\frac{8\pi}{6} \rho_e(\mathbf{0}) (Q_r^i - Q_r^f). \quad (2.42)$$

zu berücksichtigen.

2.2.4.2 Berechnung des elektrischen Feldgradienten innerhalb des NFP-Programms

Das elektrostatische Potential kann über

$$V(\mathbf{r}) = \tilde{V}_0^{es}(\mathbf{r}) + \sum_{\nu} \left\{ V_{1\nu}^{es}(\mathbf{r}) - \tilde{V}_{2\nu}^{es}(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.43)$$

(vgl. 2.11) berechnet werden (s. Glg. (3.10)-(3.19), [25]). Gesucht sind nun die Werte

$$V_{ik} = \frac{\partial^2 V(\mathbf{0})}{\partial x_i \partial x_k} \quad \text{für alle } i, k \in \{1, 2, 3\}, \quad (2.44)$$

wobei angenommen wird, dass sich der Ursprung des Koordinatensystems im Zentrum des Atomkerns befindet.

Die Berechnung von Glg.(2.44) erfolgt über die Anteile $\sum_{\nu} \left\{ V_{1\nu}^{es}(\mathbf{r}) - \tilde{V}_{2\nu}^{es}(\mathbf{r}) \right\}$ und \tilde{V}_0^{es} .

Da $\tilde{V}_0^{es}(\mathbf{r})$ die Periodizität des Gitters besitzt, lässt es sich problemlos in einer Fourier-Reihe

$$V^{(1)}(\mathbf{r}) := \tilde{V}_0^{es}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.45)$$

entwickeln, wobei \mathbf{G} die reziproken Gittervektoren sind. Die Fourier-Koeffizienten $V_{\mathbf{G}}$ werden als Integral

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega} \int_{EZ} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \tilde{V}_0^{es}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.46)$$

über die Elementarzelle (mit dem Volumen Ω) berechnet (vgl. Anhang D, [31]).

Aus Glg.(2.45) folgt dann direkt unter Verwendung der Komponentenschreibweise $\mathbf{G} = (G_1, G_2, G_3)^T$ für die reziproken Gittervektoren \mathbf{G}

$$V_{ik}^{(1)} := \frac{\partial^2 \tilde{V}_0^{es}(\mathbf{0})}{\partial x_i \partial x_k} = - \sum_{\mathbf{G}} G_i G_k V_{\mathbf{G}}. \quad (2.47)$$

Der zweite Beitrag $\sum_{\nu} \left\{ V_{1\nu}^{es}(\mathbf{r}) - \tilde{V}_{2\nu}^{es}(\mathbf{r}) \right\}$ ist nur innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln ungleich Null. Die Funktion ist dort nach Kugelflächenfunktionen entwickelt. Dies lässt sich für eine im Ursprung liegende MT-Kugel wie folgt formulieren:

$$V^{(2)}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \left\{ V_{1\nu}^{es}(\mathbf{r}) - \tilde{V}_{2\nu}^{es}(\mathbf{r}) \right\} = \sum_L f_L(r) \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}), \quad (2.48)$$

$$f_L(r) = \sum_{j=0}^{\infty} a_{2j,L} r^{2j}, \quad (2.49)$$

wobei beachtet werden muss, dass im NFP-Programm die Werte für $f_L(r)$ lediglich für eine endliche Zahl an Punkten auf einem radialen, logarithmischen Gitter gegeben sind, wobei $r = 0$ nicht enthalten ist.

Hierdurch ergibt sich

$$\begin{aligned} V_{ik}^{(2)} &:= \frac{\partial^2 V^{(2)}(\mathbf{0})}{\partial x_i \partial x_k} \\ &= \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}} \frac{\partial^2 V^{(2)}(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_k} \\ &= \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \left[\sum_L \left(\sum_{j=0}^{\infty} a_{2j,L} r^{2j} \right) \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \right] \\ &= \sum_L \sum_{j=0}^{\infty} \left[a_{2j,L} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} (r^{2j} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r})) \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Eine eingehende Betrachtung der Terme $\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} (r^{2j} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r})) \right)$ liefert folgendes Ergebnis:

Für $j \geq 2$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} (r^{2j} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r})) &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(2j r^{2j-2} x_k \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + r^{2j} \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \right) \\ &= 2j(2j-2) r^{2j-4} x_i x_k \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \\ &\quad + 2j r^{2j-2} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \delta_{ik} \\ &\quad + 2j r^{2j-2} x_k \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \\ &\quad + 2j r^{2j-2} x_i \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \\ &\quad + r^{2j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \\ &\rightarrow 0 \quad \text{für } \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Für $j = 1$ und $x_i \neq x_k$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} (r^2 \mathcal{Y}_L(\mathbf{r})) &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(2x_k \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + r^2 \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \right) \\
&= 2x_k \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + 2x_i \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \\
&\rightarrow 0 \quad \text{für } \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}.
\end{aligned} \tag{2.52}$$

Für $j = 1$ und $x_i = x_k$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} (r^2 \mathcal{Y}_L(\mathbf{r})) &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(2x_i \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + r^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \right) \\
&= 2\mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + 2x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + 2x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \\
&\rightarrow 2\mathcal{Y}_L(\mathbf{0}) \quad \text{für } \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0} \\
&= \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{4\pi}} & \text{für } \ell = 0 \\ 0 & \text{für } \ell > 0 \end{cases}
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Für $j = 0$ muss der Ausdruck

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} (\mathcal{Y}_L(\mathbf{r})) \tag{2.54}$$

bestimmt werden. Jeder additive Term im Polynom $\mathcal{Y}_L(\mathbf{r})$ ist ein Produkt aus einem reellen Koeffizienten und genau ℓ Variablen aus dem Satz $\{x_1, x_2, x_3\}$, so dass für alle Fälle mit $\ell \neq 2$

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} (\mathcal{Y}_L(\mathbf{r})) \right) = 0 \tag{2.55}$$

gilt, wodurch nur die Fälle mit $\ell = 2$ betrachtet werden müssen.

Die entsprechenden $\mathcal{Y}_L(\mathbf{r})$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}_{(2,-2)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} xy \\
\mathcal{Y}_{(2,-1)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} yz \\
\mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (2z^2 - x^2 - y^2) \\
\mathcal{Y}_{(2,+1)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} xz \\
\mathcal{Y}_{(2,+2)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} (x^2 - y^2)
\end{aligned} \tag{2.56}$$

(mit $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$) [32].

Hieraus ergibt sich nun

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \mathcal{Y}_{(2,-2)}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{für } x_i = x_k \vee x_i = z \vee x_k = z \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \mathcal{Y}_{(2,-2)}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} \mathcal{Y}_{(2,-2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}}; \quad (2.58)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \mathcal{Y}_{(2,-1)}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{für } x_i = x_k \vee x_i = x \vee x_k = x \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \mathcal{Y}_{(2,-1)}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \mathcal{Y}_{(2,-1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}}; \quad (2.60)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{für } x_i \neq x_k \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \quad (2.63)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{5}{\pi}}; \quad (2.64)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \mathcal{Y}_{(2,+1)}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{für } x_i = x_k \vee x_i = y \vee x_k = y \quad (2.65)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \mathcal{Y}_{(2,+1)}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \mathcal{Y}_{(2,+1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}}; \quad (2.66)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \mathcal{Y}_{(2,+2)}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{für } x_i \neq x_k \vee x_i = x_k = z \quad (2.67)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{Y}_{(2,+2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \quad (2.68)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \mathcal{Y}_{(2,+2)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}}. \quad (2.69)$$

Zusammenfassend gilt (vgl. (2.50)):

$$V_{11}^{(2)} = a_{0,L=(2,0)} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \right) + a_{0,L=(2,2)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} + a_{2,L=(0,0)} \frac{2}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\begin{aligned}
V_{22}^{(2)} &= a_{0,L=(2,0)} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \right) + a_{0,L=(2,2)} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \right) + a_{2,L=(0,0)} \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \\
V_{33}^{(2)} &= a_{0,L=(2,0)} \sqrt{\frac{5}{\pi}} + a_{2,L=(0,0)} \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \\
V_{12}^{(2)} &= V_{21}^{(2)} = a_{0,L=(2,-2)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \\
V_{13}^{(2)} &= V_{31}^{(2)} = a_{0,L=(2,+1)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \\
V_{23}^{(2)} &= V_{32}^{(2)} = a_{0,L=(2,-1)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}}.
\end{aligned} \tag{2.70}$$

Ist nur die Quadrupolaufspaltung von Interesse, so lassen sich die Ausdrücke gemäß den Anmerkungen am Ende von Abschnitt 2.2.4.1 weiter vereinfachen zu:

$$V_{11}'^{(2)} = a_{0,L=(2,2)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} + a_{0,L=(2,0)} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \right) \tag{2.71}$$

$$V_{22}'^{(2)} = a_{0,L=(2,2)} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \right) + a_{0,L=(2,0)} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \right) \tag{2.72}$$

$$V_{33}'^{(2)} = a_{0,L=(2,0)} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \tag{2.73}$$

$$V_{12}'^{(2)} = V_{21}'^{(2)} = a_{0,L=(2,-2)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \tag{2.74}$$

$$V_{13}'^{(2)} = V_{31}'^{(2)} = a_{0,L=(2,+1)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \tag{2.75}$$

$$V_{23}'^{(2)} = V_{32}'^{(2)} = a_{0,L=(2,-1)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}}. \tag{2.76}$$

Da die Werte für $f_L(r)$ lediglich für eine endliche Zahl an Punkten auf einem radialen Gitter ohne $r = 0$ gegeben sind, müssen die Koeffizienten $a_{0,L}$ durch die Extrapolation

$$a_{0,L} = \lim_{r \rightarrow 0} f_L(r) \tag{2.77}$$

berechnet werden (vgl. 2.49).

2.2.4.3 Verallgemeinerter Ansatz zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten

Die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ erzeugt das Potential

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\sqrt{(x_1 - x'_1)^2 + (x_2 - x'_2)^2 + (x_3 - x'_3)^2}} d^3r'. \quad (2.78)$$

Aus diesem ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial x_k} &= \int \frac{-\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \frac{1}{2|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} 2(x_k - x'_k) d^3r' \\ &= \int \frac{-\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} (x_k - x'_k) d^3r' \end{aligned} \quad (2.79)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_k^2} &= \int \frac{-\rho(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3 + \rho(\mathbf{r}') (x_k - x'_k) 3|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \frac{1}{2|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} 2(x_k - x'_k)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6} d^3r' \\ &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}') [3(x_k - x'_k)^2 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} d^3r'. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Im Falle von $x_i \neq x_k$ gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_k} &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}') (x_k - x'_k) 3|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \frac{1}{2|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} 2(x_i - x'_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6} d^3r' \\ &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}') 3(x_i - x'_i)(x_k - x'_k)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} d^3r'. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Allgemein lässt sich schreiben

$$V_{ik} := \frac{\partial^2 V(\mathbf{0})}{\partial x_i \partial x_k} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}) [3x_i x_k - r^2 \delta_{ik}]}{r^5} d^3r. \quad (2.82)$$

Wird nun als Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{1\nu}(\mathbf{r})$ eingesetzt (vgl. Glg. (2.10)) und $\rho_{1\nu}(\mathbf{r})$ als Summenentwicklung von Kugelflächenfunktionen $\mathcal{Y}_L(\mathbf{r})$ (s. Glg. 2.56),

$$\rho_{1\nu}(\mathbf{r}) = \sum_L \rho_L(r) \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) \quad (2.83)$$

ausgedrückt und des Weiteren folgende Beziehungen,

$$\begin{aligned}
3x^2 - r^2 &= -2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) + 6\sqrt{\frac{\pi}{15}}\mathcal{Y}_{(2,+2)}(\mathbf{r}) \\
3y^2 - r^2 &= -2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) - 6\sqrt{\frac{\pi}{15}}\mathcal{Y}_{(2,+2)}(\mathbf{r}) \\
3z^2 - r^2 &= 4\sqrt{\frac{\pi}{5}}\mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) \\
3xy &= 6\sqrt{\frac{\pi}{15}}\mathcal{Y}_{(2,-2)}(\mathbf{r}) \\
3xz &= 6\sqrt{\frac{\pi}{15}}\mathcal{Y}_{(2,+1)}(\mathbf{r}) \\
3yz &= 6\sqrt{\frac{\pi}{15}}\mathcal{Y}_{(2,-1)}(\mathbf{r}),
\end{aligned} \tag{2.84}$$

für die Ausdrücke im Zähler der Gleichung (2.82) verwendet (mit $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$), so ergeben sich für die Komponenten des Feldgradienten Ausdrücke analog zu:

$$\begin{aligned}
V_{11} &= \int \frac{\left(\sum_L \rho_L(r) r^\ell \mathcal{Y}_L(\mathbf{r})\right) \left[-2\sqrt{\frac{\pi}{5}}r^2\mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) + 6\sqrt{\frac{\pi}{15}}r^2\mathcal{Y}_{(2,+2)}(\mathbf{r})\right]}{r^5} d^3r \\
&= \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\left(\sum_L \rho_L(r) r^\ell \mathcal{Y}_L(\mathbf{r})\right)}{r^5} \\
&\quad \frac{\left[-2\sqrt{\frac{\pi}{5}}r^2\mathcal{Y}_{(2,0)}(\mathbf{r}) + 6\sqrt{\frac{\pi}{15}}r^2\mathcal{Y}_{(2,+2)}(\mathbf{r})\right]}{r^5} r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr,
\end{aligned}$$

die sich nach Integration über den Winkelanteil wie folgt vereinfachen lassen:

$$V_{11} = -2\sqrt{\frac{\pi}{5}} \int_0^R r \rho_{(2,0)}(r) dr + 6\sqrt{\frac{\pi}{15}} \int_0^R r \rho_{(2,+2)}(r) dr \tag{2.85}$$

und äquivalent:

$$V_{22} = -2\sqrt{\frac{\pi}{5}} \int_0^R r \rho_{(2,0)}(r) dr - 6\sqrt{\frac{\pi}{15}} \int_0^R r \rho_{(2,+2)}(r) dr \tag{2.86}$$

$$V_{33} = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \int_0^R r \rho_{(2,0)}(r) dr \tag{2.87}$$

$$V_{12} = 6\sqrt{\frac{\pi}{15}} \int_0^R r \rho_{(2,-2)}(r) dr \quad (2.88)$$

$$V_{13} = 6\sqrt{\frac{\pi}{15}} \int_0^R r \rho_{(2,+1)}(r) dr \quad (2.89)$$

$$V_{23} = 6\sqrt{\frac{\pi}{15}} \int_0^R r \rho_{(2,-1)}(r) dr. \quad (2.90)$$

$$(2.91)$$

2.2.4.4 Asymmetrieparameter

Jeder Tensor des elektrischen Feldgradienten lässt sich durch Transformation in ein Koordinatensystem (x', y', z') überführen, in dem lediglich die Diagonalelemente von Null verschieden und $|V_{x',x'}| \leq |V_{y',y'}| \leq |V_{z',z'}|$ sind. Darüber hinaus ist der Tensor, bedingt durch die Poisson-Gleichung, spurlos ($V_{x',x'} + V_{y',y'} + V_{z',z'} = 0$), wodurch lediglich zwei Parameter zur Beschreibung des Feldgradienten nötig sind: $V_{z',z'}$ und der Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{x',x'} - V_{y',y'}}{V_{z',z'}} \quad (2.92)$$

2.2.4.5 Umrechnung des elektrischen Feldgradienten zwischen unterschiedlichen Einheiten

Die gesamte Ableitung wurde in atomaren Einheiten durchgeführt. Soll nun mit anderen, gebräuchlicheren Einheitensystemen gearbeitet werden, so gelten folgende Umrechnungen ($V'_{z',z'}$ ist der EFG in atomaren Einheiten):

$$V_{z',z'} = 9.7173 \cdot 10^{21} \cdot V'_{z',z'} \left[\frac{\text{Volt}}{\text{m}^2} \right], \quad (2.93)$$

$$V_{z',z'} = 324 \cdot V'_{z',z'} \cdot 10^{13} \left[\frac{\text{esu}}{\text{cm}^3} \right], \quad (2.94)$$

$$V_{z',z'} = 6.748265 \cdot V'_{z',z'} \left[\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3} \right], \quad (2.95)$$

$$NQCC = 234.91 \cdot V'_{z',z'} \frac{Q}{\text{barn} (10^{-24} \text{cm}^2)} [\text{MHz}]. \quad (2.96)$$

2.2.5 Dreidimensionale Ladungsdichten

Ist das Ziel theoretischer Rechnungen ein genaueres Verständnis der chemischen Bindung in einem Festkörper oder Molekül, so hat sich neben der Interpretation der partiellen Zustandsdichten die Untersuchung der räumlichen Struktur der Ladungsdichte und der partiellen Ladungsdichten (PED) als sehr hilfreich erwiesen. Bei partiellen Ladungsdichten werden nur die Beiträge berücksichtigt, die bestimmte Zustände bzw. Atomorbitale zur Gesamtladungsdichte beitragen. Hierdurch lassen sich Aussagen über die räumliche Ausdehnung und Orientierung dieser Zustände und ihr möglicher Beitrag zu einer Bindung treffen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Berechnung der PED in das NFP-Programm implementiert. Die detaillierte Diskussion eines Beispiels wird in Abschnitt 5 vorgestellt.

2.3 Vorbemerkungen zu den Abbildungen

An dieser Stelle sollen einige allgemeine Vorbemerkungen zu den Abbildungen gemacht werden.

Bei Abbildungen der Zustandsdichten sind die Gesamtzustandsdichte und die partiellen Zustandsdichten der Atome (Summe über alle Drehimpulse) als durchgezogene Linie dargestellt, die Bezeichnung des Atoms ist entsprechend angegeben. Wurde eine Aufspaltung der partiellen Zustandsdichte nach Drehimpulsen vorgenommen, so gilt folgende Linienzuordnung:

- gestrichelte Linien \Rightarrow s-Zustände
- punktierte Linien \Rightarrow p-Zustände
- strichpunktierte Linien \Rightarrow d-Zustände

Beim Vergleich der partiellen Zustandsdichten einzelner Atome einer Verbindung ist die unterschiedliche Skalierung der Felder zu beachten.

Genauere Informationen als die (partiellen) Zustandsdichten liefert die Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$, deren Berechnung ebenfalls ins NFP-Programm implementiert wurde. Da bei der Diskussion der Bindung vor allem der zwischenatomare Bereich von Interesse ist, dort aber im Vergleich zu den Gebieten um die Atomkerne die Elektronendichte sehr gering ist, wurden in den Abbildungen der Gesamt- oder partiellen Elektronendichte immer $\sqrt{\rho(\mathbf{r})}$ dargestellt. Die Elektronendichte ist in Einheiten von $(-e)/a_0^3 = 6.748 \cdot 10^{-6}(-e)/\text{pm}^3$ ($a_0 = 52.918 \text{ pm}$) gegeben. Die dreidimensionalen Isoflächen sind immer so dargestellt, dass die Elektronendichte innerhalb der Isofläche (dunkle Seite) größer und außerhalb kleiner ist als der entsprechende Isoflächenwert.

2.4 Röntgenographische Untersuchungen

Zur röntgenographischen Untersuchung geeignete Einkristalle wurden unter getrocknetem Paraffinöl mit Hilfe eines Stereomikroskops (max. Vergrößerung $\times 60$) aus dem Reaktionsprodukt ausgewählt und in vollständig mit Öl gefüllte Glaskapillaren ($\varnothing = 0.1$ mm) überführt, fixiert und abgeschmolzen. Die Beurteilung der Kristalle erfolgte dann mittels Filmaufnahmen, die in de Jong-Bouman- (MoK_α) [33] und Buerger-Technik (MoK_α) [33] auf einem STOE-Explorer angefertigt wurden. Die anschließende Einkristallvermessung wurde an einem STOE IPDS1 Imaging-Plate-System am MPI für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden durchgeführt.

3. Diskussion zweier

Strukturvorschläge: $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{M}]_x$ vs. $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{MN}]_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Ag}$)

Ausgangspunkt der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen war die Frage nach der korrekten Struktur von vier isotypen Verbindungen der Summenformel $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ [4] und Ag [5]), die von M. Ludwig [4] und J. Jäger [5] beschrieben wurden und deren Kristallstruktur mittels röntgenographischer Methoden nicht vollständig gelöst werden konnte. Zunächst wird auf den von M. Ludwig und J. Jäger diskutierten Strukturvorschlag und die sich daraus ableitenden Probleme eingegangen. Aufbauend auf diesem Strukturvorschlag wurden ab initio Rechnungen durchgeführt, deren Ziel ein besseres Verständnis der Fehlordnung und ihrer Ursachen sind. Da die Ergebnisse der Rechnungen nicht im Einklang mit dem Strukturvorschlag stehen, wurden eigene röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, deren vorläufiges Ergebnis am Ende des Kapitels präsentiert wird.

3.1 Strukturvorschlag nach Literaturdaten

Die Beschreibung der Kristallstrukturen von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Ag}$), basiert auf einem Modell in der orthorhombischen Raumgruppe Pbam , das zu einem dreidimensionalen Strukturverband aus leicht verzerrten Ca_6N -Oktaedern (Calcium-Stickstoff-Abstände: 234.4–269.8 pm) führt, die über gemeinsame Kanten zu Stapeln aus jeweils vier Oktaedern verknüpft sind und längs $[0\ 0\ 1]$ verlaufen. Diese Stapel sind untereinander über gemeinsame Calciumatome eckverknüpft, so dass Kanäle längs $[0\ 0\ 1]$ ausgebildet werden, in denen die Erdmetall- bzw. Silberatome lokalisiert sind (Abb. 3.1).

Die Röntgenstrukturanalysen auf Basis der gewählten Zelle liefern jedoch kein eindeutiges Ergebnis bezüglich der Positionen der Metallatome in den Kanälen. Werden die Maxima der Restelektronendichte im Kanal vollständig mit Metall besetzt, so resultieren chemisch nicht sinnvolle, zu kurze Metall-Metall-Abstände kleiner 150 pm. Durch die Freigabe der Besetzungsfaktoren der Metallatome kön-

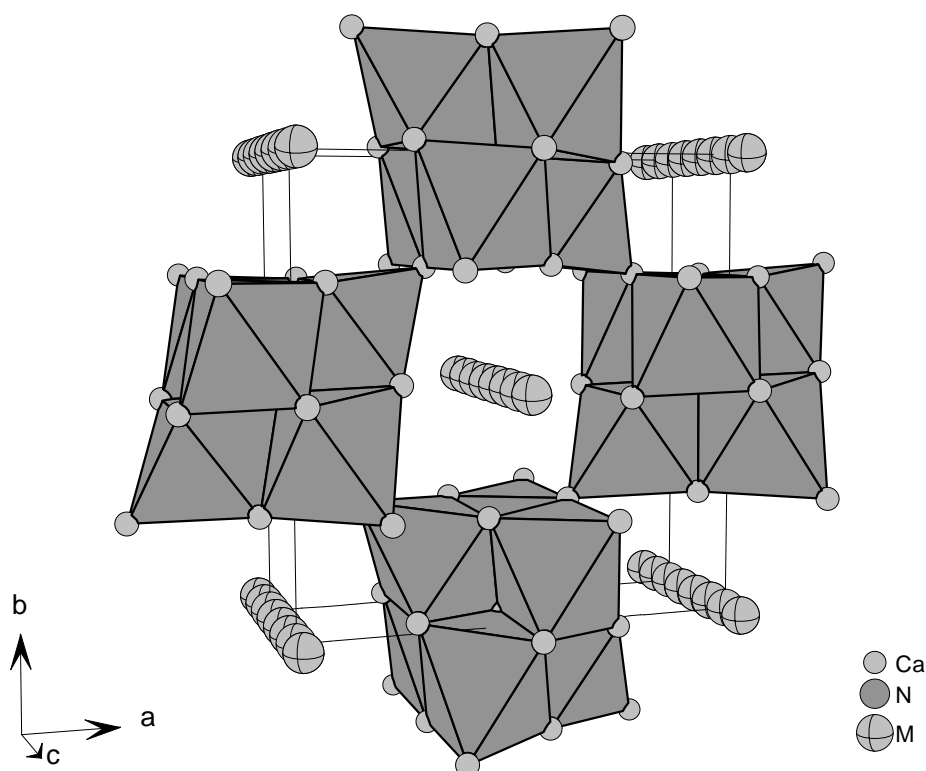


Abb. 3.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{M}_x$. Die röntgenographisch nicht exakt bestimmbare Metallposition in den Kanälen längs $[0\ 0\ 1]$ sind durch die Ketten dicht liegender Kugeln angedeutet.

nen die Strukturen mit akzeptablen R-Werten verfeinert werden, wobei sich jedoch sehr große Auslenkungsparameter in c-Richtung ergeben, die Ausdruck einer starken „Verschmierung“ der Restelektronendichte längs des Kanals sind. Des Weiteren wurden für Einkristalle aus unterschiedlichen Proben derselben Verbindung variierende z-Parameter und Besetzungsfaktoren ermittelt, der röntgenographisch bestimmte Gehalt an Erdmetall bzw. Silber ist jedoch mit Ausnahme von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}_x$ syntheseunabhängig und liegt im Falle der Indiumverbindung zwischen 1.00 und 1.03 pro Formeleinheit (Ga: 1.18–1.5; Tl: 0.98–1.02; Ag: 1.36). Die kristallographischen Daten der Verbindungen $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_{1.024}$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}_{1.34}$ sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 gegeben.

Alternativ zum Modell einer ausschließlichen Besetzung der Kanäle mit Metallatomen ist auch die Möglichkeit der Besetzung mit Metall-Stickstoff-Ketten denkbar. Kristallchemisch sinnvolle Metall-Stickstoff-Abstände ergeben sich für Gallium und Silber bei der Besetzung der Lagen 2a (0, 0, 0) und 2b (0, 0, 0.5) mit

Tab. 3.1: *Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_{1.024}$ [4].*

Kristallsystem	orthorhombisch				
Raumgruppe	P b a m (Nr. 55)				
Gitterkonstanten [pm]	a	1 170.4(3)			
	b	1 214.1(3)			
	c	363.7(3)			
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	516.9(5)				
Summenformel	(Ca ₇ N ₄)In _{1.024}				
Z	2				

Atom	Lage	x	y	z	K
Ca1	(4h)	0.171 38(12)	0.259 83(14)	1/2	1.0
Ca2	(4g)	0.265 56(12)	0.021 17(12)	0.0	1.0
Ca3	(4g)	0.427 88(12)	0.234 64(12)	0.0	1.0
Ca4	(2d)	0.0	1/2	1/2	1.0
N1	(4h)	0.333 3(5)	0.140 9(5)	1/2	1.0
N2	(4g)	0.102 2(5)	0.368 7(13)	0.0	1.0
In1	(4e)	0.0	0.0	0.374 4(8)	0.502(2)
In2	(2a)	0.0	0.0	0.0	0.020(4)

Tab. 3.2: *Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}_{1.34}$ [4].*

Kristallsystem	orthorhombisch				
Raumgruppe	P b a m (Nr. 55)				
Gitterkonstanten [pm]		a	1 144.0(3)		
		b	1 199.0(3)		
		c	365.0(3)		
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	500.7(4)				
Summenformel	(Ca ₇ N ₄)Ga _{1.34}				
Z	2				
Atom	Lage	x	y	z	K
Ca1	(4h)	0.264 10(9)	0.015 87(8)	1/2	1.0
Ca2	(4h)	0.422 12(9)	0.237 44(8)	1/2	1.0
Ca3	(4g)	0.162 60(9)	0.251 85(9)	0.0	1.0
Ca4	(2c)	0.0	1/2	0.0	1.0
N1	(4h)	0.099 9(4)	0.364 6(4)	1/2	1.0
N2	(4g)	0.329 6(3)	0.139 2(3)	0.0	1.0
Ga1	(4e)	0	0	0.112 8(36)	0.31(4)
Ga2	(4e)	0	0	0.328(20)	0.36(4)

Tab. 3.3: Mittlere Abstände der Metallatome bei Annahme einer äquidistanten Verteilung in den Kanälen im Vergleich zu den Metallabständen in den entsprechenden Elementen.

Verbindung	c-Achse [pm]	$d_{\text{M-M}}$ [pm]	d_{Element} [pm] [34]
$(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}_{1.34}$	365.0	272.4	254.7–298.5
$(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_{1.015}$	363.7	358.4	325.1–337.6
$(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Tl}_{1.00}$	363.5	363.5	337.9
$(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ag}_{1.36}$	364.6	268.1	287.9–300.4

Tab. 3.4: Abschätzung der Summenformeln und der mittleren Metall-Stickstoff-Abstände bei Annahme einer äquidistanten Verteilung in den Kanälen im Vergleich zu den Metall-Stickstoff-Abständen in den entsprechenden binären Nitriden.

Verbindung	c-Achse [pm]	$d_{\text{M-N}}$ [pm]	$d_{\text{M-N,bin}}$ [pm] [34]
$(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]_{1.093}$	365.0	167.0	188.9–200.3
$(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]_{0.893}$	363.7	204.5	213.5–216.9
$(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{TlN}]_{0.920}$	363.5	197.6	303.9–304.5
$(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{AgN}]_{1.184}$	364.6	154.0	185.6–211.2

Metall bzw. Stickstoff. Dieses Modell liefert jedoch deutlich schlechtere R-Werte in der Verfeinerung und auch eine Besetzung der Positionen der Maxima der Restelektronendichte mit Metall und Stickstoff lässt sich bei keinem der vier Systeme sinnvoll verfeinern.

Unter Verwendung der formalen Oxidationsstufen ergibt die Aufstellung einer Ladungsbilanz für den dreidimensionalen Oktaederverband eine zweifach positive Ladung, $(\text{Ca}_7\text{N}_4)^{2+}$. Die beiden überschüssigen Elektronen müssen auf die Atome im Kanal verteilt werden, wodurch für den Fall einer Besetzung mit Metall und Stickstoff (${}^\infty[\text{MN}_{2/2}^{2-}]$) eine positive Oxidationszahl für das Metall resultiert. Bei der Annahme reiner Metall-Metall-Ketten (${}^\infty[\text{M}_x^{2-}]$ oder ${}^\infty[\text{M}^-] \cdot x\text{e}^-$) tritt das Metall als anionische Komponente auf. Für Silber sind keine Strukturen bekannt, in denen Silber als Anion enthalten ist.

Da die Atome und deren Positionen im Kanal nicht eindeutig bestimmt sind, lassen sich bezüglich der Abstände nur einige prinzipielle Überlegungen durchführen: Bei Annahme einer mittleren Stöchiometrie und äquidistanter Verteilung der Metallatome in den Ketten resultieren die in Tabelle 3.3 aufgeführten Abstände¹. Zum Vergleich sind die Abstände der Metalle in den Elementen angegeben.

¹ Die Werte ergeben sich aus der Länge der c-Achse dividiert durch den mittleren Stöchiometriekoeffizienten.

Für den Fall, dass in den Kanälen Metall-Stickstoff-Ketten liegen, können die Summenformeln und Abstände wie folgt abgeschätzt werden:

Ausgehend von der mittleren Zusammensetzung bei reiner Metallbesetzung kann durch Multiplikation mit der Gesamtelektronenzahl des Metalls die Gesamtzahl der Elektronen im Kanal berechnet werden. Die Division dieser Zahl durch die Zahl der Elektronen einer [MN]-Baueinheit führt zu den in Tabelle 3.4 angegebenen Summenformeln und mittleren Metall-Stickstoff-Abständen.

3.2 Quantenmechanische Rechnungen

3.2.1 Vorüberlegungen

Ausgehend von der oben vorgestellten Strukturlösung sollte nun mittels quantenmechanischer Rechnungen eine genauere Untersuchung der strukturellen Gegebenheiten innerhalb der Kanäle erfolgen. Hierfür wurden die Gallium- und Indium-Verbindung ausgewählt, die Ergebnisse lassen sich jedoch größtenteils auch auf die beiden anderen Vertreter dieses Verbindungstyps übertragen.

Ein elementarer Bestandteil aller Festkörperrechenprogramme ist die Verwendung periodischer Randbedingungen, was im Fall von fehlgeordneten Verbindungen oder beim Vorliegen nicht ganzzahliger Stöchiometrien gesondert berücksichtigt werden muss. Systeme, wie $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_{1.015}$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]_{1.093}$, lassen sich ohne signifikanten Fehler mit einer Stöchiometrie von exakt 1.0 rechnen. Für die Systeme $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]_{0.893}$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}_{1.34}$ besteht die Möglichkeit, die Zelle durch Vervielfachung in c-Richtung zu vergrößern und durch eine geeignete Besetzung der Kanäle die entsprechende Stöchiometrie anzunähern. Diese Methode der Superzellenrechnung besitzt jedoch den Nachteil, dass bei Vervielfachung der Zahl der zu berücksichtigenden Atome die Rechenzeit stark ansteigt². Aus diesem Grund wurde für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]_x$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}_x$ ebenfalls eine Stöchiometrie von $x = 1.0$ gewählt, um erste Abschätzungen bezüglich der Metall-/Stickstoff-Positionen im Kanal und der Wechselwirkungen der Atome im Kanal mit dem (Ca_7N_4) -Gerüst vorzunehmen. Dies führt bei $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]_{1.0}$ zu chemisch nicht mehr sinnvollen Indium-Stickstoff-Abständen von 181.85 pm und ist bei der Interpretation der Rechnungen zu berücksichtigen.

Da die Röntgenstrukturanalyse eine statistische Methode darstellt (Mittelung über eine große Zahl an Elementarzellen), kann die Ursache für die diffuse Elektronendichte im Kanal in zwei möglichen Fehlordnungen liegen. Zum einen eine Fehlordnung, wie sie z.B. in $\text{Bi}_{5.6}\text{Ni}_5\text{I}$ [35] beobachtet und auch von M. Ludwig diskutiert wurde, bei der mehrere bevorzugte Plätze innerhalb des Kanals

² Die Zahl der Atome geht mindestens quadratisch in die Rechenzeit ein.

existieren. Sind in jedem Kanal nur ein Teil der Plätze, diese aber systematisch besetzt, die Verteilung in unterschiedlichen Kanälen aber statistisch, so wird nur das statistische Mittel und keine Überstruktur beobachtet. Die zweite Möglichkeit besteht im Vorhandensein einer Inkommensurabilität zwischen Kanal und Gerüst, wie es von $\text{Hg}_{2.86}[\text{AsF}_6]$ [36] bekannt ist.

Beiden Ursachen einer Fehlordnung ist das Vorliegen mehrerer energetisch begünstigter Positionen längs des Kanals gemeinsam. Um dies zu untersuchen, wurden die z -Parameter der Metall- bzw. Stickstoffatome im Kanal von $z = 0.0$ bis $z = 0.5$ variiert (Schrittweite 0.1). Der Bereich $z \geq 0.5$ verhält sich aufgrund einer Spiegelebene symmetrisch zu $z \leq 0.5$. Die Grundlage der in den Rechnungen verwendeten Strukturen bilden die in den Tabellen 3.1 und 3.2 zusammengefassten kristallographischen Daten. Der Abstand zwischen Metall und Stickstoff wurde bei der Variation der z -Parameter konstant gehalten.

3.2.2 Ergebnisse der Rechnungen

3.2.2.1 $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ vs. $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$

Abbildung 3.2 zeigt den Vergleich der Gesamtzustandsdichten (DOS) und der partiellen Zustandsdichten für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ mit Indium auf $z = 0.0$ (durchgezogene Linien) und Indium auf $z = 0.5$ (gepunktete Linien). Die nach Drehimpulsen (s,p,d) aufgespaltene partielle Zustandsdichte von Indium ist jeweils in einem eigenen Feld dargestellt (gestrichelte Linien: s-Zustände; punktierte Linien: p-Zustände; strichpunktierte Linien: d-Zustände). Ergänzend ist in Abbildung 3.4 die Bandstruktur für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ mit Indium auf der $(0, 0, 0)$ -Position dargestellt.

Beide Zustandsdichten unterscheiden sich nur sehr geringfügig in ihrem Verlauf, was auch auf die nicht abgebildeten Zustandsdichten der Systeme mit anderen z -Parametern zutrifft. Die Position des Indiumatoms im Kanal besitzt also keinen signifikanten Einfluss auf die Lage und Form der partiellen Zustandsdichten. Die energetisch tiefstliegenden Zustände bei -14 eV sind die vollbesetzten 4d-Orbitale des Indiums. Bei -11 eV folgen dann die Stickstoff-2s-Zustände. Die zwei kleinen Peaks um -5 eV lassen sich den Indium-5s-Orbitalen zuordnen. Der Bereich ab -3 eV bis kurz unter die Fermikante wird von Stickstoff-2p-Zuständen dominiert, zeigt jedoch zusätzlich Beimischungen unterschiedlicher Calcium-Zustände. Dies deutet auf einen kleinen kovalenten Anteil in der Bindung zwischen Stickstoff und Calcium hin. Direkt an der Fermikante sind teilbesetzte 5p-Orbitale des Indiums zu finden. Das Maximum in der Zustandsdichte an der Fermikante lässt auf elektrische Leitfähigkeit schließen, was auch mit dem metallischen Aussehen der Proben in Einklang steht.

Der Vergleich zwischen $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$, mit Indium jeweils auf der $(0, 0, 0)$ -Position, zeigt, dass sich die Form der partiellen Zustände von Calcium

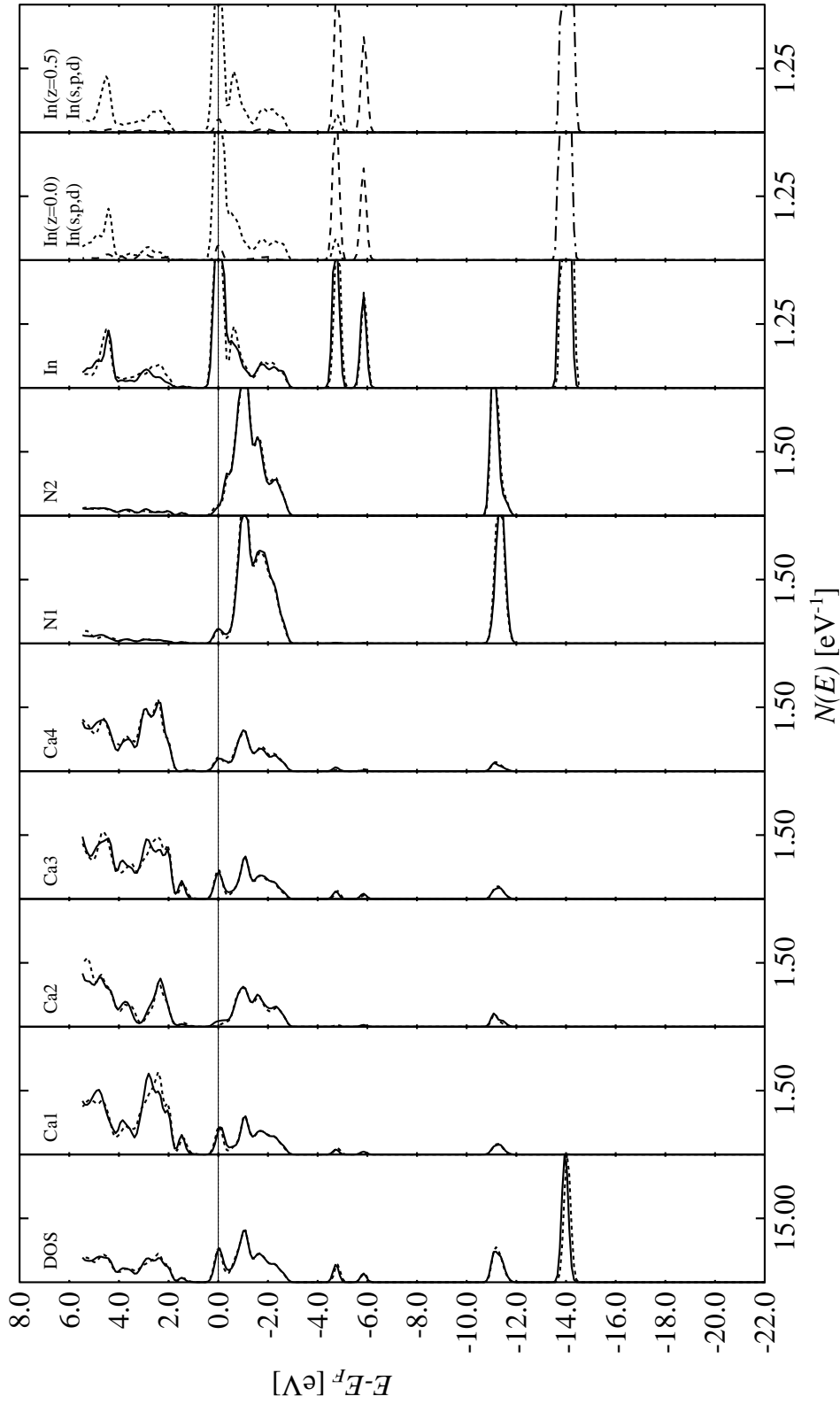


Abb. 3.2: Gegenüberstellung der Gesamtzustandsdichte (DOS) und der partiellen Zustandsdichten von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ mit Indium auf $z = 0.0$ (durchgezogene Linien) und $z = 0.5$ (gepunktete Linien). Die nach Drehimpulsen (s,p,d) aufgespaltenen partielle Zustandsdichte von Indium ist jeweils in einem eigenen Feld dargestellt. (Linienzuordnung s. Abschnitt 2.3)

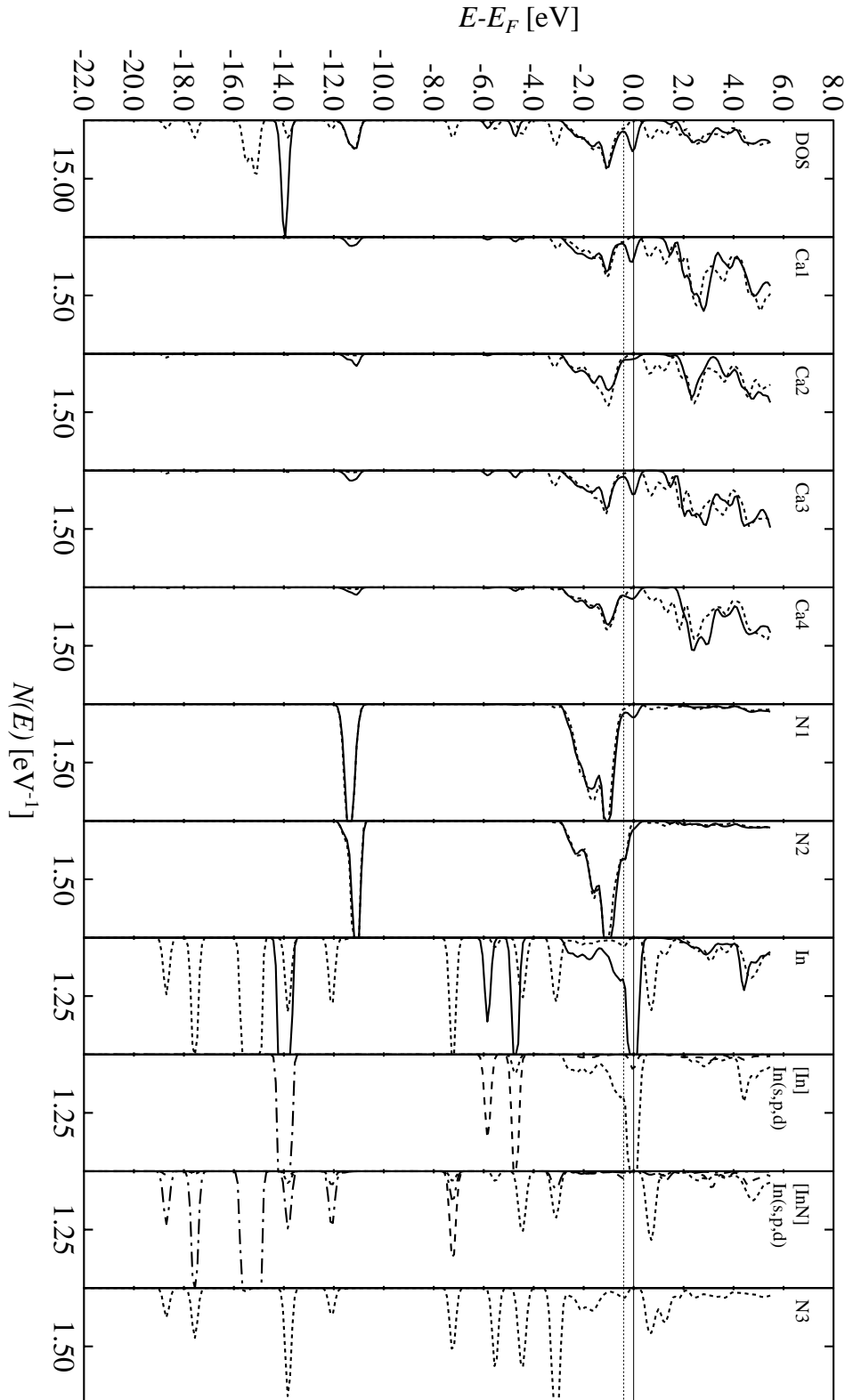


Abb. 3.3: Gegenüberstellung der Gesamtzustandsdichte (DOS) und der partiellen Zustandsdichten von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ (durchgezogene Linien) und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$ (gepunktete Linien) mit jeweils Indium auf $z = 0.0$. Die nach Drehimpulsen (s,p,d) aufgespaltene partielle Zustandsdichte von Indium ist jeweils in einem eigenen Feld dargestellt. (Linienzuordnung s. Abschnitt 2.3)

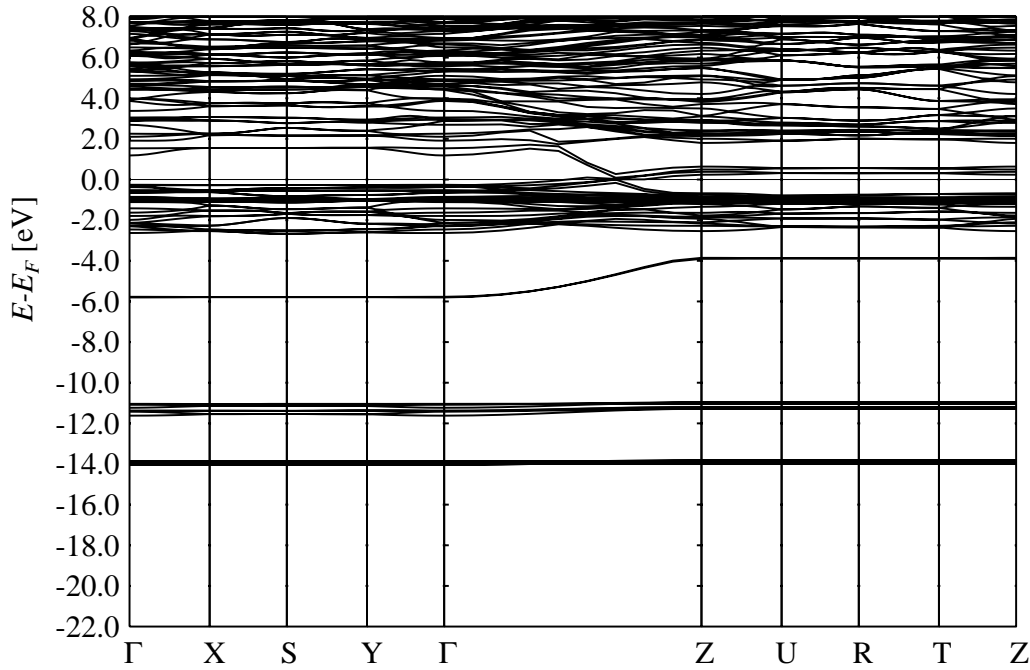


Abb. 3.4: Bandstruktur von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ für $z(\text{In}) = 0.0$.

und Stickstoff nicht deutlich verändert (Abb. 3.3), d. h. auch der Einbau eines weiteren Stickstoffs im Kanal hat wenig Einfluss auf das (Ca_7N_4) -Gerüst. Dieser Einbau führt zu einer Erhöhung der Zahl der Elektronenzustände und zu einer Verschiebung der Fermikante – relativ zu den Zuständen des Calciums und Stickstoffs – zu tieferen Energien (gepunktete Linie). Der Kanal wird insgesamt elektronegativer, was an den Mullikenladungen abzulesen ist, die für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ eine Ladung von +1.7, für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$ eine Ladung von +2.0 auf dem Gerüst ergeben. Bedingt durch den sehr kurzen Abstand ($d_{\text{In-N}_3} = 181.85 \text{ pm}$) zwischen Indium und Stickstoff (N_3 in Abb. 3.3) im Kanal und die daraus resultierenden starken Wechselwirkungen, erfahren beide Atome eine starke Aufspaltung ihrer partiellen Zustände.

Um energetisch begünstigte Positionen im Kanal aufzufinden, wurde die Gesamtenergie für die einzelnen Positionen berechnet und relativ zur Energie für $z(\text{In}) = 0.0$ in Abbildung 3.6 gegen den Lageparameter z des Indiumatoms aufgetragen. Aus Symmetriegründen (s. o.) verläuft der Bereich mit $z > 0.5$ spiegelsymmetrisch zu dem hier abgebildeten Ausschnitt. Beide Kurvenverläufe lassen sich sehr gut über eine Sinus-Funktion anpassen (gestrichelte Linie: $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$, durchgezogene Linie: $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$) und besitzen lediglich ein Minimum bei $z = 0.0$. Das Potentialmaximum bei $z = 0.5$ beträgt für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ ca. 90 kJ/mol , für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$ sogar über 180 kJ/mol .

Keiner der beiden Potentialverläufe kann eine Fehlordnung erklären. Im Falle

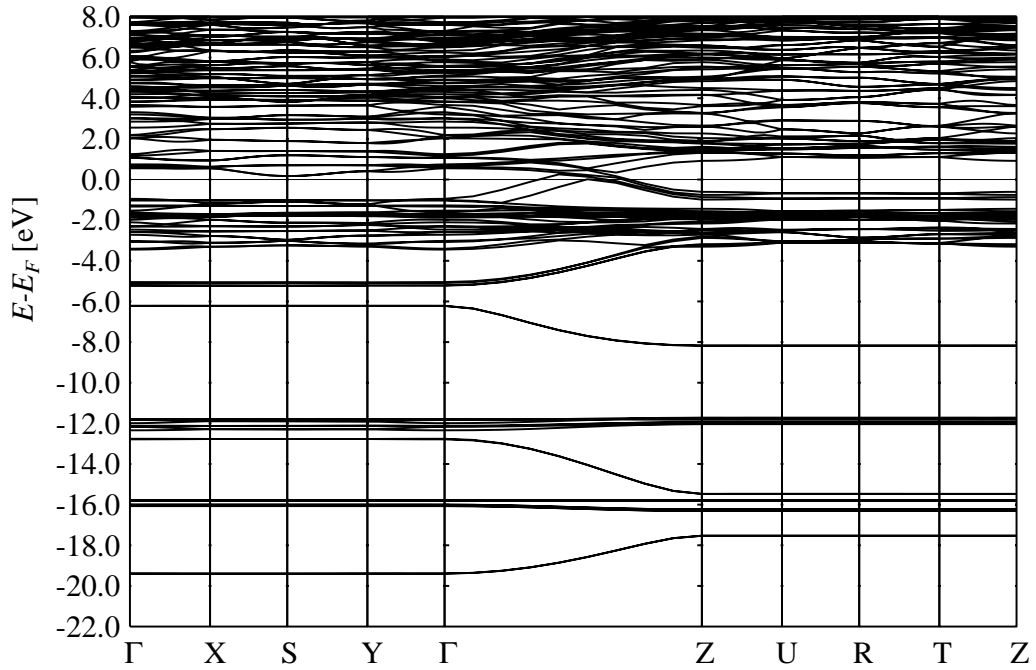


Abb. 3.5: Bandstruktur von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$ für $z(\text{In}) = 0.0$.

der ausschließlichen Besetzung der Kanäle mit Indiumatomen ($(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$) liegt die bei den Rechnungen verwendete Stöchiometrie sehr nahe am röntgenographischen Wert von 1.024. Dieses Modell kann die beobachtete Fehlordnung also nicht erklären. Im Falle von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$ ist zu bedenken, dass der sehr kurze Metall-Stickstoff-Abstand bei stöchiometrischer Besetzung energetisch extrem ungünstig ist und eine Abstandsaufweitung den Energieverlust durch die Besetzung ungünstiger Positionen im Kanal kompensieren kann. Diese Aufweitung kann dann zur Ausbildung einer Inkommensurabilität oder einer Überstruktur führen, wobei die Stöchiometrie von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]_{0.893}$ einer Verneunfachung der c-Achse mit acht eingelagerten $[\text{InN}]$ -Einheiten entsprechen würde ($(\text{Ca}_7\text{N}_4)_9[\text{InN}]_8$). Die Ergebnisse der ab initio Rechnungen sprechen also für Ketten aus Indium und Stickstoff in den Kanälen.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Verwendung der Atompositionen aus der Röntgenstrukturanalyse bei den theoretischen Untersuchungen. Die Bandstrukturrechnungen zeigen, dass im Gegensatz zu den in Kapitel 5 vorgestellten Nitriden Kräfte auf den Calcium- und Stickstoffatomen liegen. Diese Kräfte weisen darauf hin, dass sich die gesamte Struktur, wie das vorgestellte Modell sie beschreibt, nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden könnte (s. Abschnitt 2.2.2).

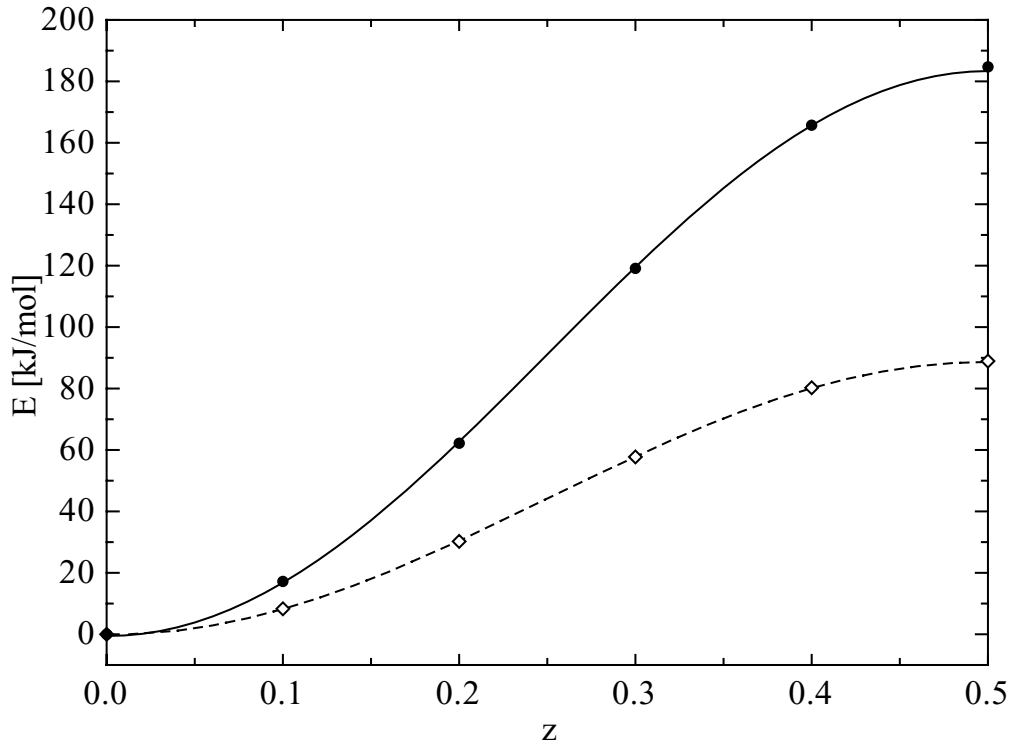


Abb. 3.6: Veränderung der Gesamtenergie von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}(\diamond)$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}](\bullet)$ in Abhängigkeit vom Lageparameter z des Indiumatoms, relativ zur Energie für $z(\text{In}) = 0.0$ (der Bereich mit $z > 0.5$ ist spiegelsymmetrisch zum abgebildeten Kurvenverlauf).

3.2.2.2 $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ vs. $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]$

Die in den Abbildungen 3.7 und 3.8 dargestellten Vergleiche der Gesamt- und partiellen Zustandsdichten für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]$ unterscheiden sich nur in der Lage und Breite der Galliumzustände von denen für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$ bzw. $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$ (Abb. 3.2 + 3.3).

Der Vergleich der Zustandsdichten zwischen $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ mit Gallium auf $z = 0.0$ (durchgezogenen Linien) und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ mit Gallium auf $z = 0.5$ (gepunktete Linien) (Abb. 3.7) zeigt, dass auch im Falle der Galliumverbindung die Position des Galliumatoms keinen signifikanten Einfluss auf die umgebenden Calcium- und Stickstoffatome hat. Die vollbesetzten 3d-Orbitale des Galliums liegen unterhalb -14 eV und damit geringfügig tiefer als die d-Zustände von Indium in $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$. Um -11 eV sind reine Stickstoff-2s-Orbitale zu finden. Die Zustände zwischen -6.5 eV und -4.5 eV besitzen reinen Gallium-4s-Charakter. Der Bereich ab ca. -3 eV bis knapp unter die Fermikante wird von den Stickstoff-2p-Orbitalen dominiert, enthält aber auch Beimischungen unterschiedlicher Calcium-

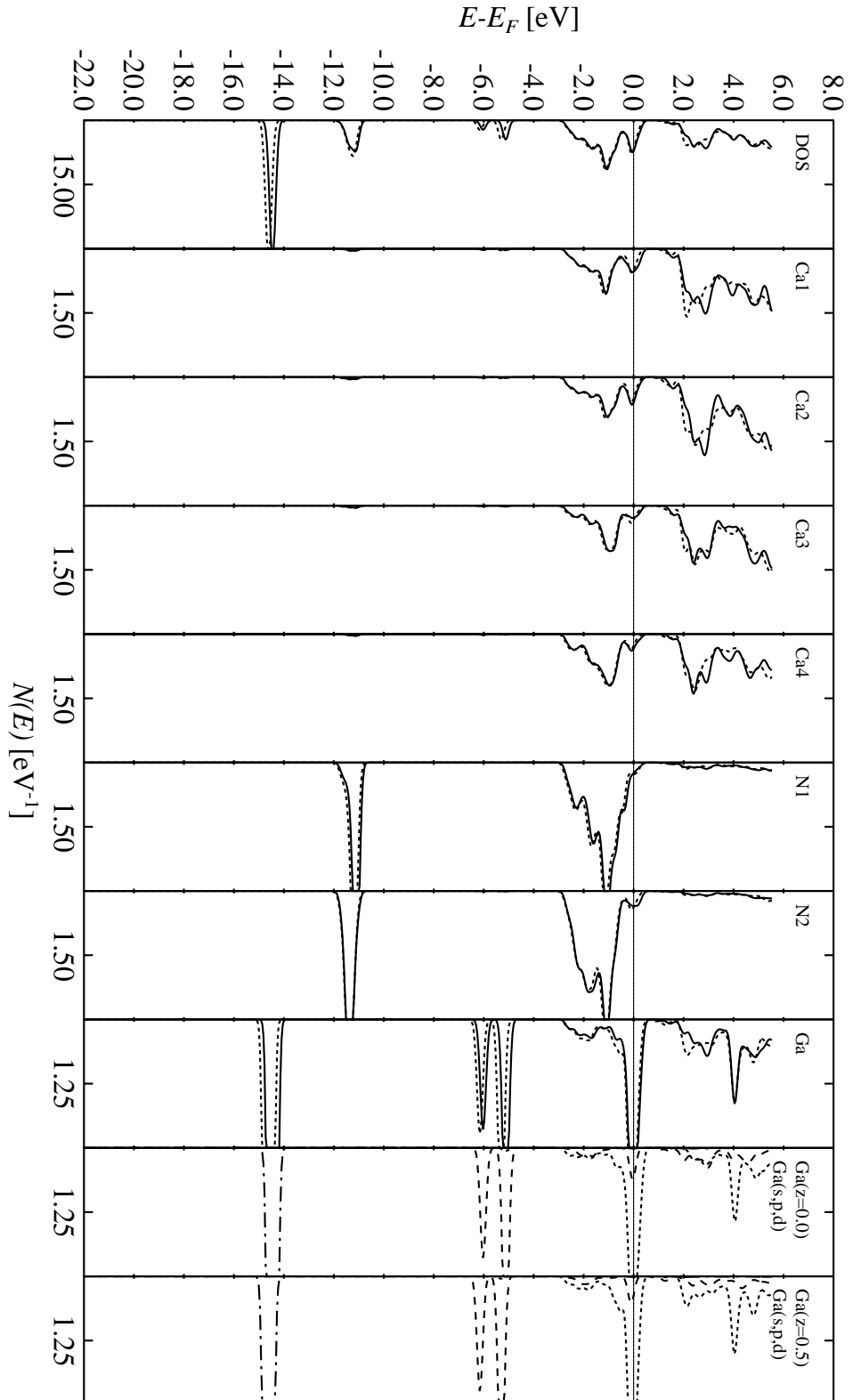


Abb. 3.7: Gegenüberstellung der Gesamtzustandsdichte (DOS) und der partiellen Zustandsdichten von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ mit Gallium auf $z = 0.0$ (durchgezogene Linien) und $z = 0.5$ (gepunktete Linien). Die nach Drehimpulsen (s,p,d) aufgespaltene partielle Zustandsdichte von Gallium ist jeweils in einem eigenen Feld dargestellt. (Linienzuordnung s. Abschnitt 2.3)

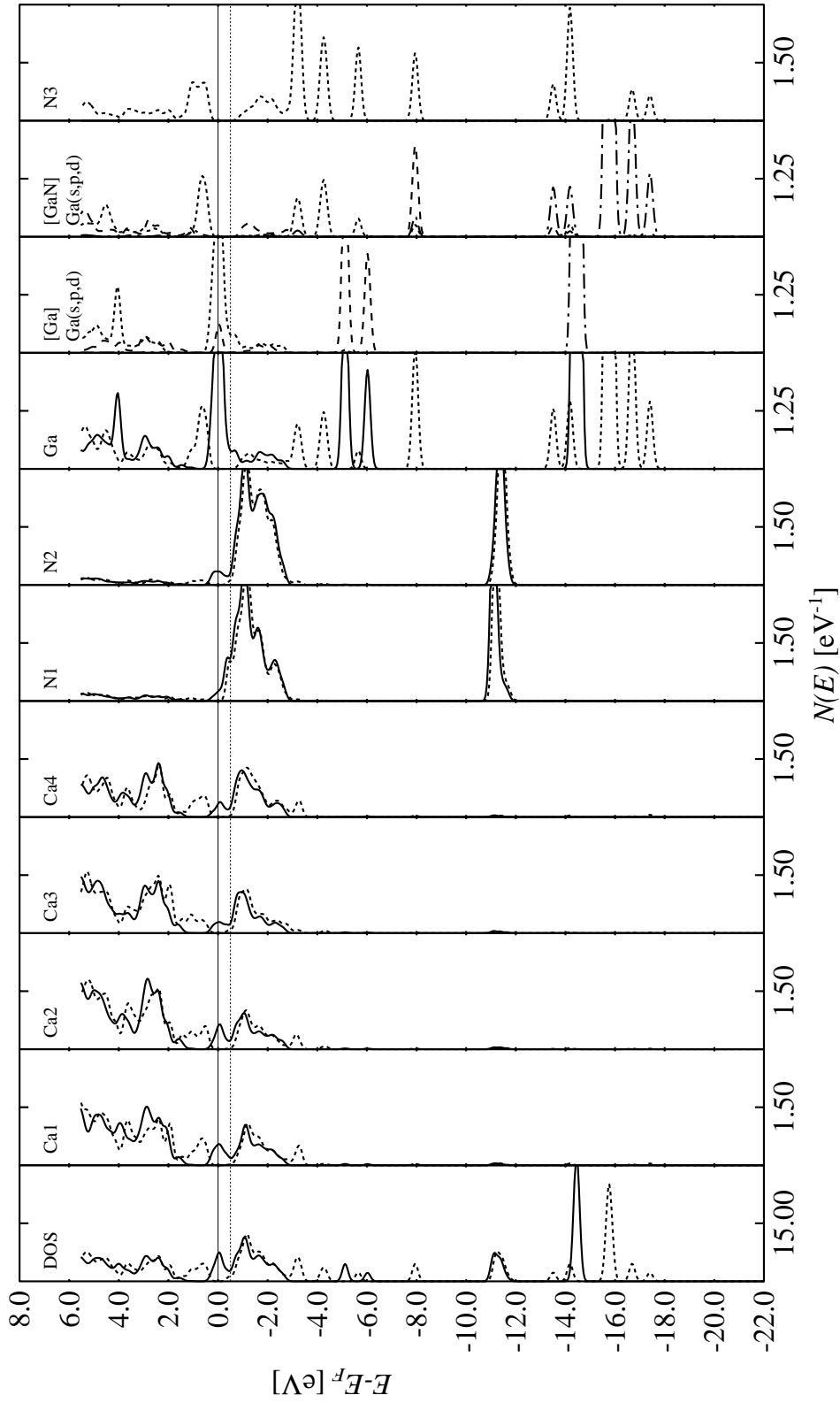


Abb. 3.8: Gegenüberstellung der Gesamtzustandsdichte (DOS) und der partiellen Zustandsdichten von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ (durchgezogene Linien) und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]$ (gepunktete Linien) mit jeweils Gallium auf $z = 0.0$. Die nach Drehimpulsen (s,p,d) aufgespaltene partielle Zustandsdichte von Gallium ist jeweils in einem eigenen Feld dargestellt. (Linienzuordnung s. Abschnitt 2.3)

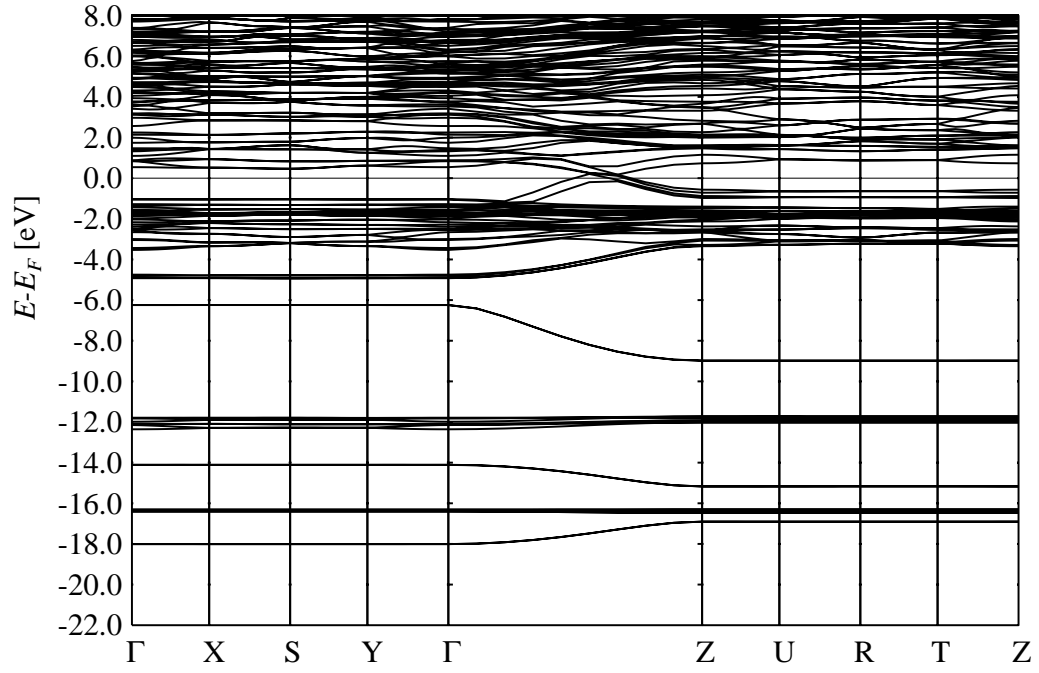


Abb. 3.9: Bandstruktur von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{Ga}]$ für $z(\text{Ga}) = 0.0$.

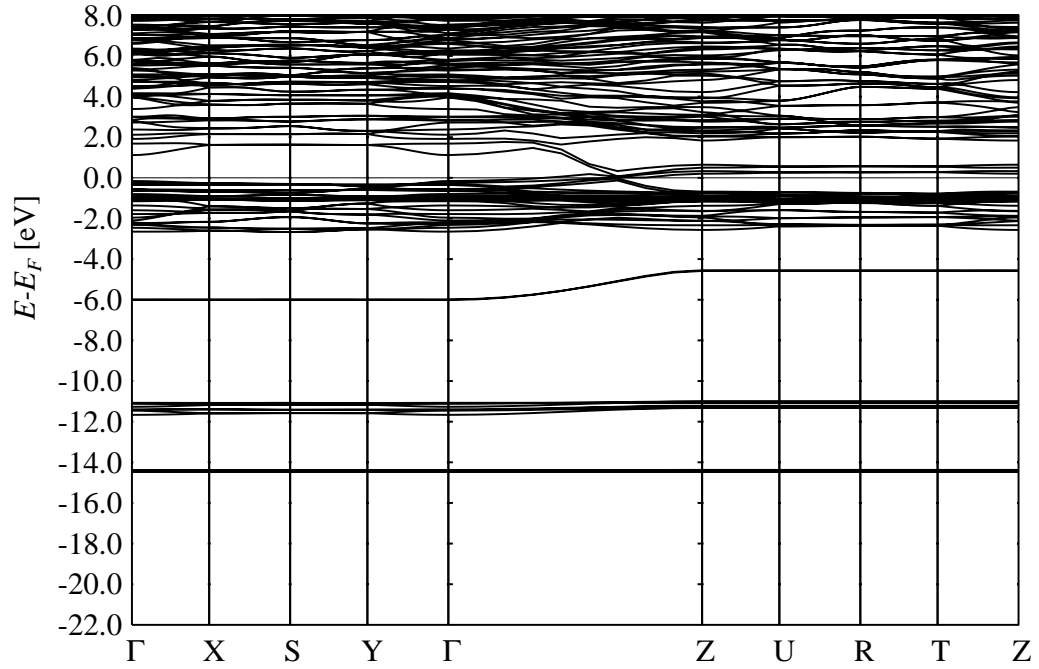


Abb. 3.10: Bandstruktur von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ für $z(\text{Ga}) = 0.0$.

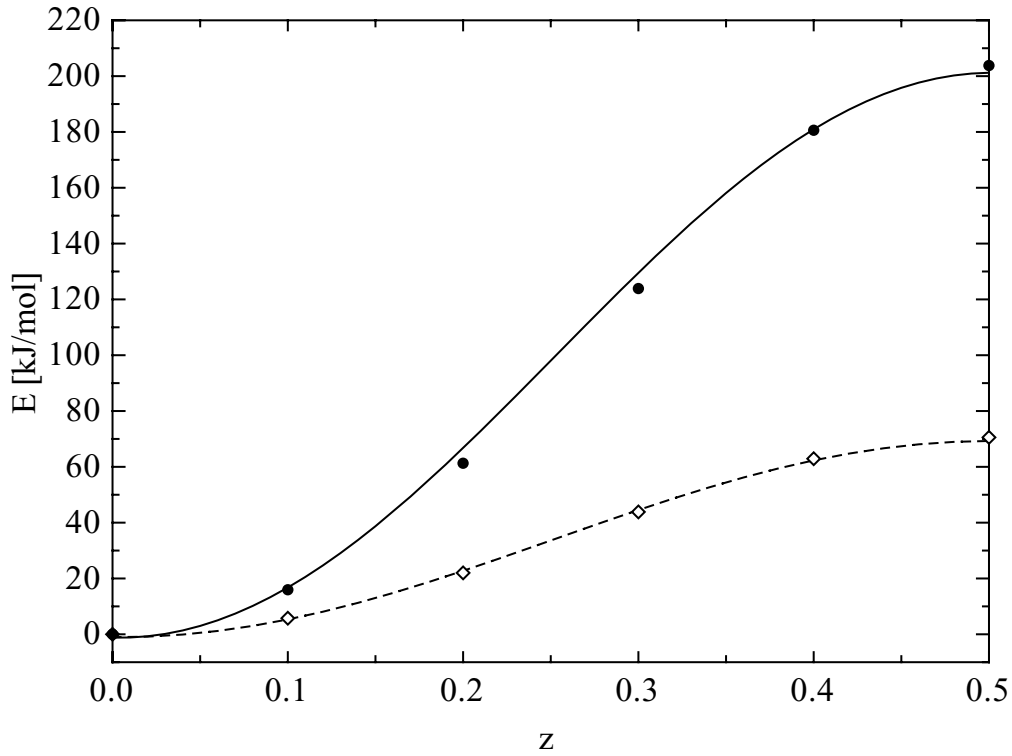


Abb. 3.11: Veränderung der Gesamtenergie von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}(\diamond)$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}](\bullet)$ in Abhängigkeit vom Lageparameter z des Galliumatoms, relativ zur Energie für $z(\text{Ga}) = 0.0$ (der Bereich mit $z > 0.5$ ist spiegelsymmetrisch zum abgebildeten Kurvenverlauf).

und Gallium-4p-Zustände. An der Fermikante befinden sich teilbesetzte Gallium-4p-Zustände.

Auch der Vergleich zwischen den Gesamt- und partiellen Zustandsdichten für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]$ (Abb. 3.8), beide mit Gallium auf der $(0, 0, 0)$ -Position, zeigt, dass der Einbau eines Stickstoffatoms in den Kanal keinen erkennbaren Einfluss auf das Calcium-Stickstoff-Teilgerüst hat. Wie auch schon im Falle von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$ (Abb. 3.3) zieht der im Kanal enthaltene Stickstoff mehr Elektronen vom (Ca_7N_4) -Teilgerüst ab und verschiebt dadurch die Fermikante relativ zu den Calcium- bzw. Stickstoff-Zuständen etwas nach unten (gestrichelte Linie). Das Gallium erfährt durch den benachbarten Stickstoff ($d_{\text{Ga-N}_3} = 182.5 \text{ pm}$) eine Aufspaltung seiner 4s-, 4p- und 3d-Zustände, die, wie der Vergleich der Bandstrukturen (Abb. 3.5 + 3.9) zeigt, kleiner ist als bei Indium in $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$.

Abbildung 3.11 zeigt den Verlauf der Gesamtenergie für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ (gestrichelte Linie) und $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]$ (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit vom Lageparameter z des Galliumatoms, relativ zur Energie für $z(\text{Ga}) = 0.0$. Wie auch schon

im Falle der Indiumverbindungen sind die beiden Kurven gut über eine Sinus-Funktion anpassbar mit einem einzigen Minimum bei $z = 0.0$. Das Maximum der Potentialkurven liegt bei $z = 0.5$ und beträgt für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{Ga}$ ca. 70 kJ/mol. Es ist damit 20 kJ/mol niedriger als bei $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}$. Mit 200 kJ/mol liegt der Wert für $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{GaN}]$ 20 kJ/mol über dem von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$.

Auch im Falle der Galliumverbindungen weist keiner der beiden Potentialverläufe direkt auf eine Fehlordnung hin. Wie bereits bei $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{InN}]$ ist zu berücksichtigen, dass der Gallium-Stickstoff-Abstand mit 182.5 pm sehr kurz ist, so dass auch in diesem Fall ein Gewinn an Energie durch die Aufweitung des Abstandes in die Überlegungen mit einbezogen werden muss. Aber auch im Falle des Modells einer reinen Gallium-Gallium-Kette besteht die Möglichkeit, dass die Ausbildung von Bindungen zwischen den Galliumatomen durch die Verkürzung der Abstände den Energieverlust durch Besetzung ungünstiger Positionen im Kanal kompensieren kann. Die Bandstrukturrechnungen können also keines der beiden Modelle zufriedenstellend bestätigen oder widerlegen.

3.3 Darstellung von $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$

Aufgrund der Probleme der Röntgenstrukturanalyse und der Unterschiede in der Interpretation ihrer Ergebnisse zu den Resultaten der Bandstrukturrechnungen wurden neue Kristalle der Indiumverbindung synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Ziel der Untersuchungen war eine Neubestimmung der Kristallstruktur der Verbindung.

Die Darstellung der Verbindung $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$ erfolgte unter Stickstoffatmosphäre durch die Umsetzung von Calcium (Degussa-Hüls, Reinheitsgrad > 99 %) und Indium (Degussa-Hüls, Reinheitsgrad > 99.9 %) im molaren Verhältnis von ca. 8:1. Hierzu wurden die Elemente eingewogen, grob zerkleinert und im Korundtiegel in ein einseitig offenes Korundrohr eingebracht. Das Rohr wurde mit einem Gummistopfen verschlossen und mehrmals über einen im Stopfen eingelassenen Dreiwegehahn evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Eine zusätzlich angebrachte Ballonblase sorgte für Druckausgleich. Anschließend wurden die Proben in einem regelbaren Silitrohrföfen einem Temperaturprogramm unterworfen. Als optimal bezüglich der Ausbeute an Kristallen haben sich folgende Parameter erwiesen:

- Aufheizen mit 180 K/h auf 1173 K
- Halten der Temperatur für 20 h
- Abkühlen mit 180 K/h auf Raumtemperatur

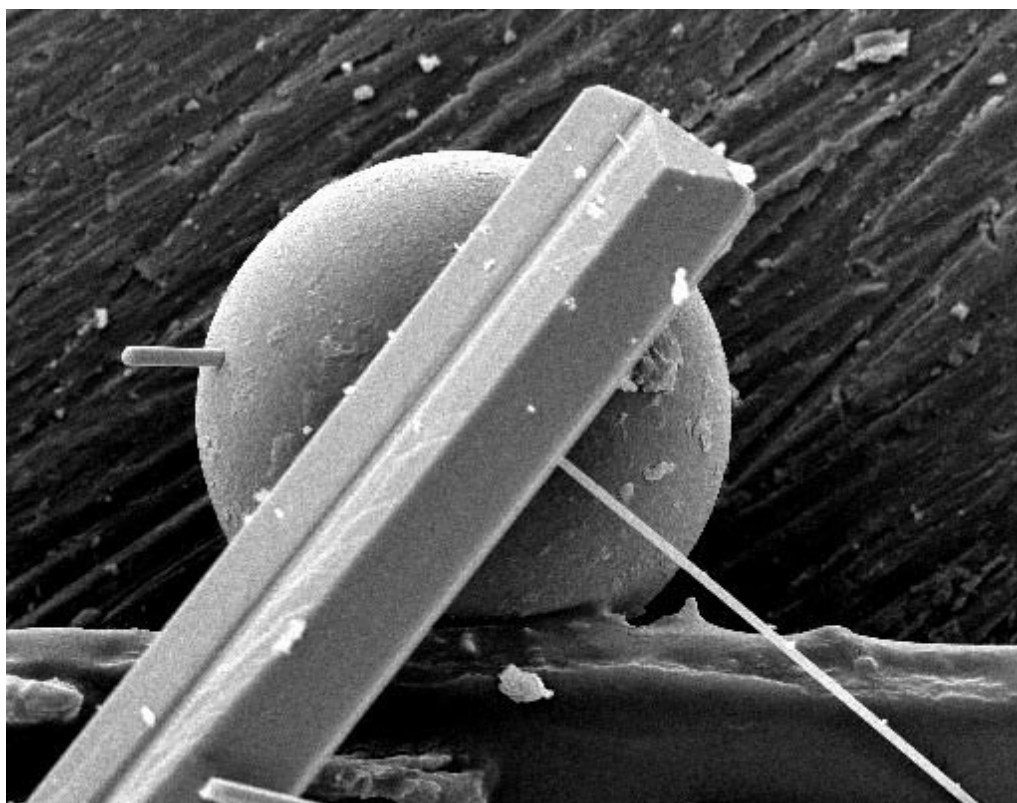


Abb. 3.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$.

Das Reaktionsrohr wurde in einem Handschuhkasten unter Stickstoff-Atmosphäre geöffnet und der Regulus, falls erforderlich, grob zerkleinert. Anschließend wurden die Proben in Petrischalen mit getrocknetem Paraffinöl überschichtet und an Luft lichtmikroskopisch untersucht. Unter diesen Bedingungen konnten die Proben bei Lagerung in einem Exsikkator über mehrere Wochen gehandhabt werden.

Die Verbindung $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$ kristallisiert in metallisch glänzenden, bronzefarbenen Nadeln oder Leisten. Abbildung 3.12 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung (Vergrößerung $\times 400$). Die Nadeln spalten sehr leicht parallel zur Nadelachse unter Ausbildung glatter Bruchflächen und fasern häufig nach wenigen Wochen an den Enden auf. Beim Kontakt mit Wasser reagieren sie heftig unter Bildung von Ammoniak.

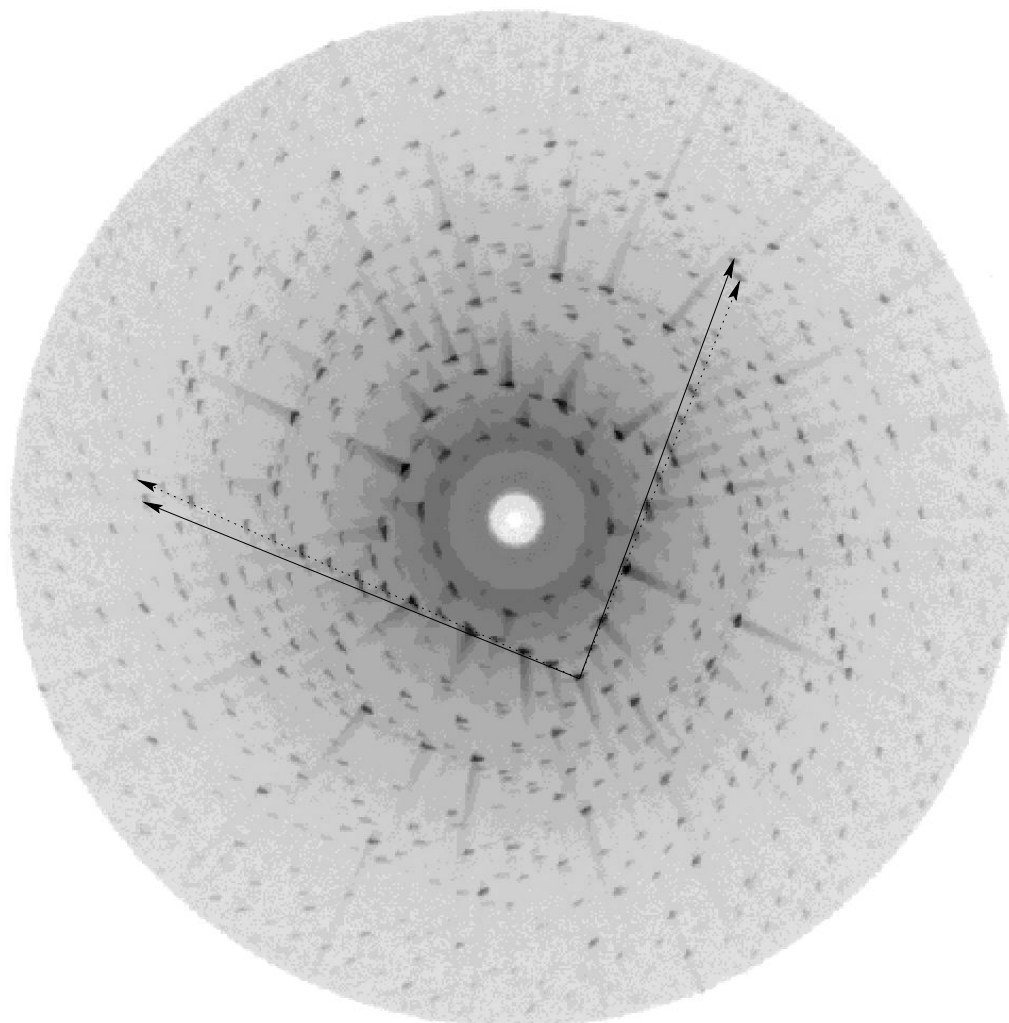


Abb. 3.13: Schichtaufnahme der $hk0$ -Schicht eines Kristalls der Verbindung $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$ (MoK_α).

3.4 Röntgenographische Untersuchungen mittels Filmmethoden

Zur Beurteilung der Qualität wurden von allen Kristallen Schichtaufnahmen der Ebenen $hk0$ (de Jong-Bouman) und $h0l$ bzw. $0kl$ (Buerger) angefertigt. Insgesamt wurden 25 Kristalle der Verbindung $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$ röntgenographisch untersucht, von denen 12 gut aufgelöste Reflexmuster lieferten. Die Abbildungen 3.13 und 3.14 zeigen zwei typische Aufnahmen, anhand derer einige Phänomene diskutiert werden sollen, die in allen Fällen zu beobachten waren.

Viele der Reflexe in der $hk0$ -Ebene (Abb. 3.13) zeigen eine Verbreiterung oder

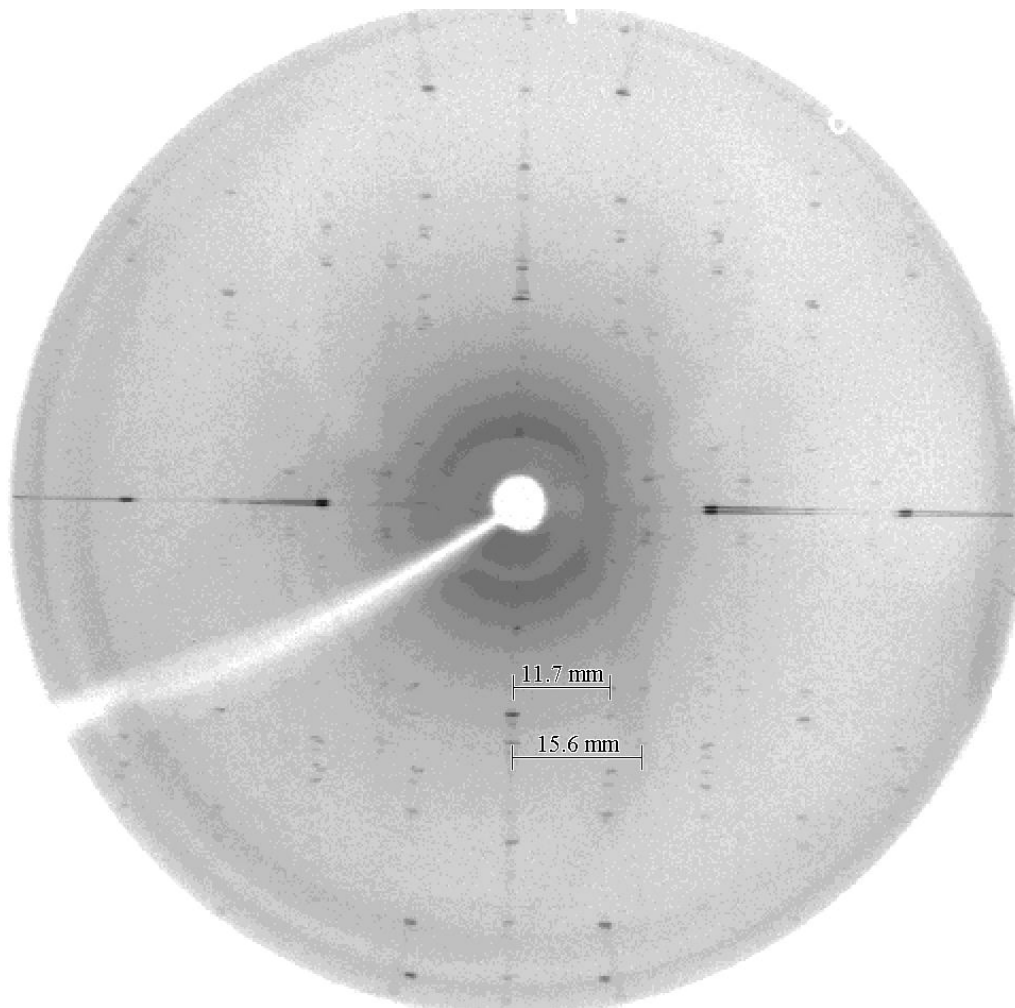


Abb. 3.14: Schichtaufnahme der $h0l$ - oder $0kl$ -Schicht eines Kristalls der Verbindung $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$ (MoK_α).

zunehmende Aufspaltung. Letztere lässt sich auflösen in zwei Reflexraster, die in Abbildung 3.13 durch gestrichelte bzw. durchgezogene Gittergeraden markiert sind. Danach liegt eine Verzwilligung vor, in der entweder zwei rechtwinklige Raster (Geraden gleichen Strichstiles) um 87° gegeneinander verdreht sind, oder zwei um 90° verdrehte schiefwinklige (87°) Raster (Geraden unterschiedlichen Strichstiles) vorliegen.

Abbildung 3.14 zeigt die Reflexe der $h0l$ - oder $0kl$ -Ebene³. Klar sind Schichten im Abstand von 11.7 mm zu erkennen, was der bisher bekannten c -Achse von 363.7 pm entspricht. Es treten jedoch auch Reflexe außerhalb dieser Schichten auf, z. B. auf einer Linie mit einem Abstand von 15.6 mm zur 0. Schicht. Die

³ eine eindeutige Zuordnung der Achsen wurde nicht vorgenommen

Abstände der beiden Ebenen stehen in einem Verhältnis von 3:4, was als Hinweis auf eine Verdreifachung der c-Achse zu werten ist. Dasselbe Phänomen wurde auch bei $\text{K}_{1.33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, einer Kanalstruktur vom Hollandit-Typ beobachtet [37], bei der die Kanäle nur zu $2/3$ mit Kalium besetzt sind und damit keine vollständige Ordnung innerhalb der Kanäle vorliegt.

3.5 Röntgenographische Untersuchungen mittels Imaging-Plate Methoden

Von zwei ausgesuchten Kristallen wurden mittels eines Flächendetektorsystems Datensätze angefertigt. Die von H. Borrmann durchgeführten Analysen der Film- und Flächendetektordaten belegen, dass die im Indiumsystem bisher angenommene orthorhombische und pseudo-tetragonale Gittermetrik durch Zwillingsbildung erzeugt wird. Zugrunde liegt jedoch eine monokline Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 1677.8$ pm, $b = 363.2$ pm, $c = 1682.5$ pm, $\beta = 91.84^\circ$. Für die kurze b-Achse wird meist eine Verdreifachung gefunden. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich aber nicht um eine echte Überstruktur, sondern um eine Modulation, da einzelne Schichtlinien systematisch fehlen. Weiterhin werden auch bei den besten bisher untersuchten Kristallen deutliche diffuse Streuanteile registriert, die mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der Modulation verknüpft sind. Ein befriedigendes Strukturmodell ist daher nur für den Fall zu erwarten, dass Verzwillingung, Modulation und diffuse Streubeiträge in entsprechenden Modellrechnungen berücksichtigt werden. Hierzu ist zunächst erheblicher Aufwand in die Programmentwicklung zu investieren, da keines der verfügbaren Programme die gleichzeitige Modellierung von Zwillingsbildung und Modulation erlaubt und zudem in keiner Kombination diffuse Streuung berücksichtigt werden kann.

4. Kernquadrupolwechselwirkung als Instrument der Strukturaufklärung

Informationen über Kernquadrupolwechselwirkungen, wie sie aus Kern-Quadrupol-Resonanz- (NQR), magnetische Kern-Resonanz- (NMR) und Mößbauer-Spektroskopie-Untersuchungen gewonnen werden, dienen schon seit geraumer Zeit als wichtige Informationsquelle für die Aufklärung der elektronischen und chemischen Struktur von Ionenkristallen, Halbleitern und Metallen [38–46]. Durch Berechnung des elektrischen Feldgradienten an einzelnen Kernen und dem Vergleich mit experimentell bestimmten Feldgradienten ist die genaue Bestimmung der Position und der chemischen Umgebung dieses Kernels möglich.

Eine wichtige Voraussetzung dieser Analyse ist, dass die verwendete Rechenmethode die Wellenfunktionen sehr genau beschreibt, um verlässliche Werte für den elektrischen Feldgradienten zu liefern. Außerdem sollte dies für komplexe Systeme, die in der Regel große Elementarzellen aufweisen, mit vertretbarem Rechenaufwand möglich sein. NFP ist zur Behandlung solcher komplexen Systeme geeignet. Die Routinen zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten wurden erst im Rahmen dieser Arbeit in das Programm (NFP) implementiert. Um die Qualität der Wellenfunktionen zu überprüfen, waren ausgiebige Tests an einem einfachen System notwendig. Hierzu bietet sich Korund (α - Al_2O_3) als kleines, sehr gut untersuchtes System an, da die Quadrupolkopplungskonstanten an Aluminium und Sauerstoff – inklusive Vorzeichen – aus ^{27}Al - und ^{17}O -NQR Messungen [47–49] sehr genau bekannt sind. Darüber hinaus existiert eine Vielzahl an theoretischen Untersuchungen, die zu Vergleichszwecken herangezogen werden können [50–61]. Mit den am Testsystem Korund gewonnenen Erkenntnissen wurde der elektrische Feldgradient für weitere, einfache Verbindungen berechnet, um so die Übertragbarkeit auf andere Systeme zu überprüfen.

Das europiumdotierte Barium-Magnesium-Aluminat $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) [62–66] wird als blauer Leuchtstoff in Fluoreszenzlampen eingesetzt und emittiert, durch einen 5d-4f-Übergang im Europiumion, in einer breiten Bande mit Maximum bei etwa 450 nm. Im Gegensatz zu den beiden anderen, roten und grünen, Leuchtstoffen in Dreibandfluoreszenzlampen – $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ – ist $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ weniger stabil gegenüber Oxidation bei Temperaturen oberhalb 673 K und energiereicher UV-Strahlung (VUV). Um die Mechanismen

der Alterung verstehen und die Stabilität des Leuchtstoffes erhöhen zu können, ist die genaue Kenntnis der Position(en) und Umgebung(en), in denen Europium in das Gitter eingebaut wird, notwendig. Zu diesem Zweck wurden ^{151}Eu -Mößbauer-Messungen durchgeführt [6]. Die Einbaupositionen von Europium in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ konnten durch den Vergleich der berechneten elektrischen Feldgradienten mit den gemessenen Quadrupolaufspaltungen bestimmt werden.

4.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.1.1 Struktur

Tab. 4.1: Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [57].

Kristallsystem		hexagonal			
Raumgruppe		$R\bar{3}c$ (Nr. 167)			
Gitterkonstanten [pm]	a	476.02(4)			
	c	1 299.33(17)			
Volumen der EZ [10^6pm^3]		254.98(5)			
Summenformel		Al_2O_3			
Z		6			
Atom	Lage	x	y	z	K
Al	(12c)	0.0	0.0	0.352 16(1)	1.0
O	(18e)	0.306 24(4)	0.0	$1/4$	1.0

Die Kristallstruktur von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Abbildung 4.1, kristallographische Daten in Tabelle 4.1) kann auf der Basis einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von Sauerstoffatomen beschrieben werden, in der $2/3$ der Oktaederlücken geordnet von Aluminiumatomen besetzt sind. Jedes AlO_6 -Oktaeder ist zunächst mit einem weiteren Oktaeder über eine gemeinsame Fläche verbunden. Die weitere Verknüpfung erfolgt über gemeinsame Kanten mit drei Oktaedern der selben Schicht und über gemeinsame Ecken zu drei weiteren Oktaedern der benachbarten Schicht. Die paarweise Flächenverknüpfung der Sauerstoffoktaeder führt zu einer Abstoßung der Aluminiumatome, so dass diese nicht im Zentrum der Oktaeder sitzen, sondern in Richtung der freien Oktaederflächen verschoben sind. Die Aluminium-Sauerstoff-Abstände betragen 185.5 pm ($3\times$) und 197.2 pm ($3\times$), die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen liegen im Bereich von 252.5 pm bis 286.7 pm.

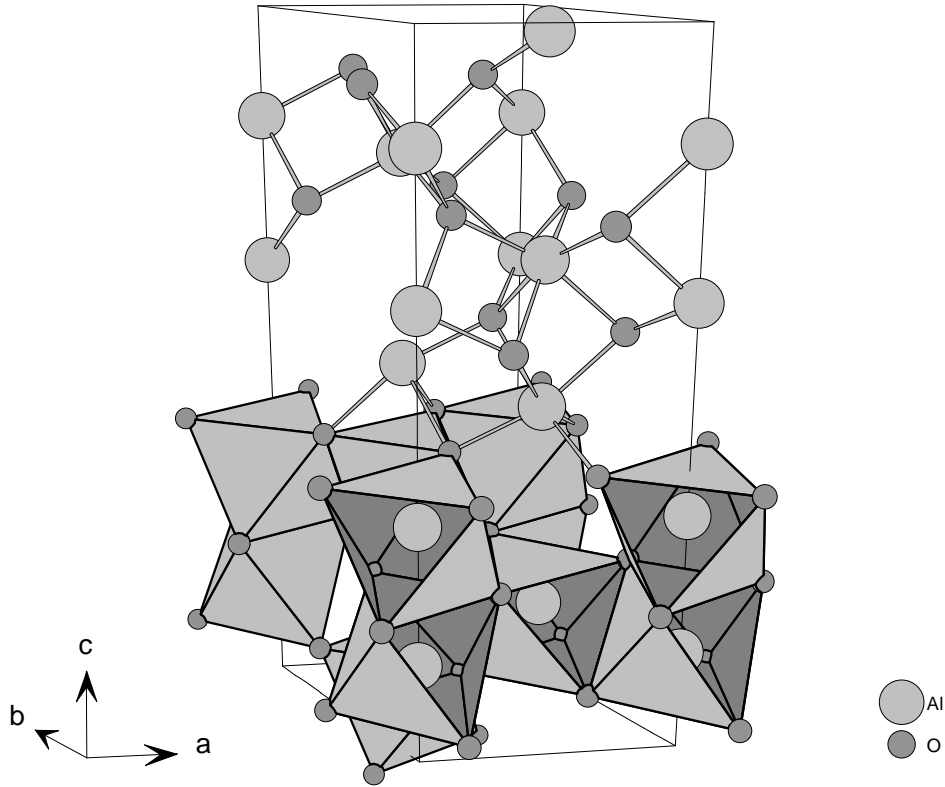


Abb. 4.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [57], die AlO_6 -Oktaeder sind in Kugel-Stab- und Polyeder-Darstellung wiedergegeben.

4.1.2 Experimenteller elektrischer Feldgradient (EFG)

In der Kristallstruktur von Korund besetzt das Aluminium eine Lage mit C_3 Punktsymmetrie, wodurch der Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten $\eta = 0$ ist. Die z' -Achse des Feldgradienten liegt parallel zur kristallographischen c -Achse. Aus der gemessenen Quadrupolkopplungskonstante und dem Kernquadrupolmoment $Q(^{27}\text{Al}) = +15.1 \text{ fm}^2$ [67] errechnet sich ein elektrischer Feldgradient von $V_{z',z'}(^{27}\text{Al}) = -0.6553 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ [57]. Die Punktsymmetrie der Sauerstofflage ist C_2 . Mit einem Kernquadrupolmoment von $Q(^{17}\text{O}) = -2.57 \text{ fm}^2$ [68] ergibt sich ein Feldgradient von $V_{z',z'}(^{17}\text{O}) = +3.4872 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ [57], der Winkel zwischen z' und der kristallographischen c -Achse $\varphi_{z',c}(\text{O})$ beträgt 45.85° , $\eta = 0.517$.

4.1.3 Abhängigkeit des berechneten elektrischen Feldgradienten von programmtechnischen Parametern

Tab. 4.2: Basisparametersatz, der für alle Variationen verwendet wurde.

nft:	45	nkx:	3
lmax-kmax-lmxl(Al):	3-4-3	rmt(Al):	1.94 a_0
lmax-kmax-lmxl(O):	2-4-3	rmt(O):	1.54 a_0
Basisfunktion		R_{sm}	E_{sm}
Al(s)		2.238	-0.535
Al(p)		2.076	-0.200
Al(d)		1.339	-0.100
O(s)		0.853	-1.279
O(p)		0.795	-0.353
O(d)		2.351	-0.100

Obwohl NFP zur Klasse der ab initio Rechenprogramme zählt, müssen die Basisfunktionen, sowie das Raster im realen und im k-Raum optimal gewählt werden. Da der elektrische Feldgradient eine sehr empfindliche Größe darstellt, wurde intensiv untersucht, ob und wenn ja, in welchem Maße, der berechnete Feldgradient von einzelnen Parametern abhängt. Für alle Rechnungen wurden die in Tabelle 4.2 aufgeführten Parameter als Basis gewählt und jeweils der zu untersuchende Wert in sinnvollen Grenzen variiert.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nicht auf die genaue Bedeutung jedes einzelnen Parameters eingegangen werden, da hierzu zum Teil detaillierte Kenntnisse in den Grundlagen der Festkörperrechenmethoden und ihrer Implementierung im NFP-Programm notwendig sind. Deshalb sind im Folgenden nur die wichtigsten Einflussgrößen beschrieben.

4.1.3.1 Fourierritter

Der interstitielle Teil der Elektronendichte und des Potentials wird rein numerisch für die Gitterpunkte eines regelmäßigen Gitters berechnet (s. Abschnitt 2.1.3.2). Um eine genügend hohe Genauigkeit in der Berechnung zu erhalten, muss das Gitter eine ausreichende Zahl an Stützpunkten aufweisen. Diese Zahl lässt sich, wie in Tabelle 4.3 zu sehen, durch sukzessive Verdichtung der Gitterpunkte (nft) bestimmen. Die Zahl der Gitterpunkte wird so gewählt, dass bei weiterer Erhöhung der Wert des Feldgradienten konstant bleibt. Für Korund hat sich ein Wert von 45 als ausreichend erwiesen.

Tab. 4.3: Abhängigkeit des berechneten elektrischen Feldgradienten [10^{21} V/m²] von der Dichte des Fouriergitters (nft gibt die Zahl der Gitterpunkte in der Elementarzelle je Raumrichtung an).

nft	$V_{z',z'}(\text{Al})$	$V_{z',z'}(\text{O})$	$\eta(\text{O})$
30	-0.665 18	+4.391 18	0.448 49
45	-0.688 92	+3.467 59	0.540 18
54	-0.689 80	+3.462 84	0.543 17
75	-0.689 92	+3.462 64	0.543 17

4.1.3.2 Anzahl der k-Punkte

Tab. 4.4: Abhängigkeit des berechneten elektrischen Feldgradienten [10^{21} V/m²] von der Zahl der k-Punkte (nkx) pro reziproker Raumrichtung.

nkx	$V_{z',z'}(\text{Al})$	$V_{z',z'}(\text{O})$	$\eta(\text{O})$
1	-0.497 07	+3.903 81	0.430 83
2	-0.746 40	+3.452 54	0.513 88
3	-0.688 92	+3.467 59	0.540 18
4	-0.687 18	+3.469 19	0.540 10
5	-0.686 68	+3.469 22	0.540 01
6	-0.686 65	+3.469 25	0.539 98

Zur Berechnung der Elektronendichte $\rho = \sum_{k,E} |\Psi_{k,E}|^2$ ist eine repräsentative Auswahl an k-Punkten notwendig. Je mehr k-Punkte verwendet werden, desto genauer werden die Rechnungen, benötigen jedoch auch entsprechend mehr Rechenzeit. Grundlegend für die Frage nach der Zahl der k-Punkte ist, ob es sich bei dem System um einen Isolator/Halbleiter oder um ein Metall handelt, ob also eine Bandlücke existiert oder nicht. Im Falle von Isolatoren und Halbleitern sind für viele Eigenschaften 3–4 Punkte pro reziproker Raumrichtung (nkx = 3 oder 4) ausreichend. Bei Metallen werden für eine exakte Berechnung der Fermifläche deutlich mehr Punkte (nkx > 10) benötigt. Die in Tabelle 4.4 aufgeführten Feldgradienten in Korund zeigen, dass auch hier eine einfache Kontrolle durch eine sukzessive Erhöhung der Zahl an k-Punkten bis zur Konvergenz möglich ist. Für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist ein Wert von nkx = 3 ausreichend.

4.1.3.3 Abbruchkriterien der Entwicklungen nach Kugelflächenfunktionen.

Viele Größen in und am Rand der Atomkugeln werden in Kugelflächenfunktionen entwickelt. Für einige dieser Größen muss im Programm angegeben werden, bis zu

welchem Drehimpuls die Kugelflächenfunktionen berücksichtigt werden sollen. Zu diesen Größen zählen die Elektronendichte in der Kugel (l_{mxl}) und die geglätteten Hankel-Funktionen (l_{max} , k_{max}), die bei der Augmentierung – Berechnung des Übergangs zwischen Kugel und Gitter – eine Rolle spielen (Details s. bei [25–27]). Wie die Ergebnisse in Tabelle 4.5 zeigen, haben diese Parameter nur einen sehr geringen Einfluss auf den berechneten Feldgradienten.

Tab. 4.5: *Abhängigkeit des berechneten elektrischen Feldgradienten [10^{21} V/m²] von den Drehimpulsabbruchkriterien der Entwicklung unterschiedlicher Größen nach Kugelflächenfunktionen.*

$l_{\text{max}}\text{-}k_{\text{max}}\text{-}l_{\text{mxl}}$				
Al	O	$V_{z',z'}(\text{Al})$	$V_{z',z'}(\text{O})$	$\eta(\text{O})$
2-4-2	2-4-2	−0.690 89	+3.497 89	0.541 09
2-4-3	2-4-3	−0.693 07	+3.489 90	0.541 29
3-4-3	2-4-3	−0.687 18	+3.469 19	0.540 10
3-5-3	2-5-3	−0.688 29	+3.468 01	0.539 82
3-5-4	2-5-4	−0.687 80	+3.470 22	0.540 40
3-5-5	2-5-5	−0.688 06	+3.470 28	0.540 39
3-5-5	3-5-5	−0.689 50	+3.429 81	0.540 40

4.1.3.4 Kugelradien

Tab. 4.6: *Abhängigkeit des berechneten elektrischen Feldgradienten [10^{21} V/m²] von den Radien der Atomkugeln (r_{mt}). Die Radien sind in atomaren Einheiten (Vielfache des Bohr'schen Radius) gegeben.*

$r_{\text{mt}}(\text{Al})/r_{\text{mt}}(\text{O})$	$V_{z',z'}(\text{Al})$	$V_{z',z'}(\text{O})$	$\eta(\text{O})$
2.14/1.34	−0.702 65	+3.463 13	0.507 05
2.04/1.44	−0.696 78	+3.550 59	0.533 52
1.94/1.54	−0.688 92	+3.467 59	0.540 18
1.84/1.64	−0.686 22	+3.265 60	0.539 89
1.74/1.74	−0.672 03	+2.965 44	0.535 63
1.64/1.84	−0.649 65	+2.673 16	0.529 16
1.54/1.94	−0.613 68	+2.254 93	0.523 29

Etwas schwieriger stellt sich die Wahl der Radien der Muffin-Tin-Kugeln (MT-Kugeln) dar. Entscheidenden Einfluss hat hierbei die Struktur, da sich die Muffin-Tin-Kugeln nicht überlappen dürfen. So kann der Radius eines Sauerstoffatoms in Oxiden deutlich größer gewählt werden, als dies in komplexen Anionen durch die dort auftretenden kurzen Atomabstände möglich ist. Des Weiteren sollte vermieden werden, dass die Elektronendichte der Rumpfstände über den Rand der

MT-Kugeln hinausragt. Aus Tabelle 4.6 geht deutlich die Abhängigkeit des elektrischen Feldgradienten von den Radien der Atomkugeln hervor. Die Radienpaare wurden so gewählt, dass sich die MT-Kugeln berühren. Der Feldgradient am Aluminium weicht bei allen Rechnungen weniger als 10 % vom experimentellen Wert ab. Dies gilt auch für den Asymmetrieparameter am Sauerstoffatom. Im Gegensatz dazu zeigt der Feldgradient am Sauerstoff eine stärkere Abhängigkeit. Bis zu einem Muffin-Tin-Radius von $1.64 a_0$ beträgt die Abweichung vom experimentellen Wert weniger als 10 %. Für MT-Radien, die über diesen Wert hinausgehen, wird jedoch ein starker Abfall des berechneten Feldgradienten beobachtet.

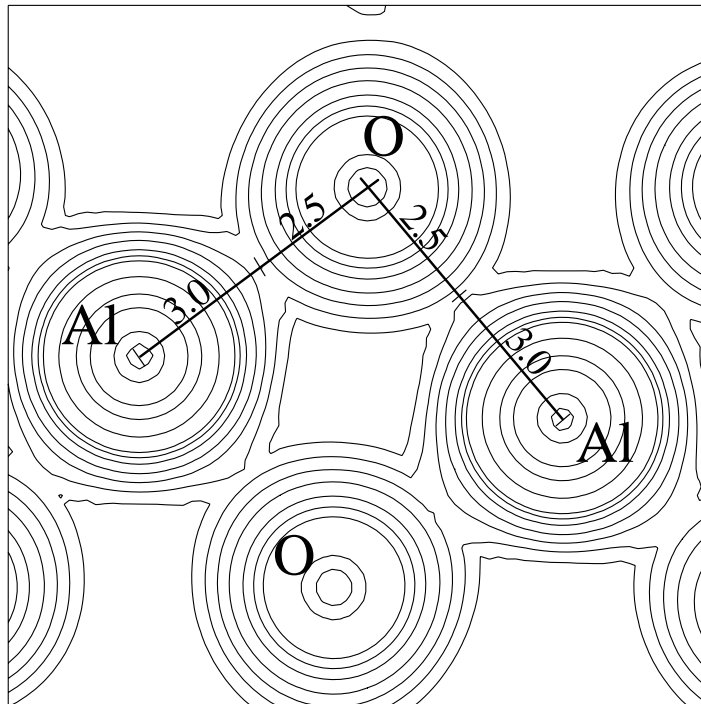


Abb. 4.2: Schnitt durch die Gesamtelektronendichte in einer Ebene mit Aluminium- und Sauerstoffatomen in der Kristallstruktur von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Das Minimum der Elektronendichte zwischen Aluminium und Sauerstoff teilt den Abstand im Verhältnis 1.6:1.9.

Ein sinnvolles Kriterium für die Wahl der Kugelradien ist die Lage des Minimums der Elektronendichte zwischen den Atomen. Dies kann mit folgender Überlegung begründet werden:

Geht der MT-Radius eines Atoms deutlich über das Minimum der Elektronendichte hinaus, so durchläuft diese das Minimum innerhalb der Kugel und steigt am Rande wieder an. Die zur Augmentierung – Berechnung des Übergangs zwischen Kugel und interstitiellem Bereich – verwendeten geglätteten Hankelfunktionen fallen dagegen exponentiell ab und können somit diesen Anstieg in der

Elektronendichte nicht richtig beschreiben.

Die Radien der Muffin-Tin-Kugeln sollten also so gewählt werden, dass sie genau bis zum Minimum der Elektronendichte zwischen den Atomen reichen. In Abbildung 4.2 ist die Höhenliniendarstellung einer Schnittebene durch die Gesamtelektronendichte in Korund zu sehen, die sowohl Aluminium als auch Sauerstoffatome enthält. Das Minimum der Elektronendichte liegt etwas näher am Sauerstoff und teilt den Abstand zwischen den Atomen im Verhältnis 1.6:1.9.

4.1.3.5 Wahl der Basisfunktionen

Der kritischste Parameter, nicht nur für den elektrischen Feldgradienten, sondern für quantenmechanische Rechnungen ganz allgemein, ist der Basissatz. Wird er zu klein oder unflexibel gewählt, kann die Wellenfunktion nicht richtig beschrieben werden. Durch die Wahl eines großen Basissatzes kann dieses Problem vermieden werden. Gleichzeitig führt dies jedoch zu deutlich längeren Rechenzeiten und kann unter Umständen sogar numerische Instabilitäten verursachen.

In Tabelle 4.7 sind unterschiedliche Basissätze und die mit diesen Basissätzen berechneten elektrischen Feldgradienten aufgeführt. Die geglätteten Basis-Hankel-Funktionen (s. Abschn. 2.1.3.1, [26]) werden durch zwei Parameter, die Hankel-Energie E_{sm} und die Breite der Hankel-Funktion R_{sm} , beschrieben. Die Parameter ($R_{\text{sm}}, E_{\text{sm}}$) in Basissatz Nr. 1 wurden durch Anpassung der Hankel-Funktionen an das freie Atom erhalten. Basissatz Nr. 2 ergibt sich aus Basissatz Nr. 1 durch Hinzufügen einer weiteren Basisfunktion für jeden Drehimpuls. Die Basissätze Nr. 3–5 entstanden in Anlehnung an die im FP-LMTO [28] verwendete Basis mit $R_{\text{sm}} = 0.55 \cdot r_{\text{MT}}$ und unterschiedlichen Energien in Abhängigkeit von der Zahl der Basisfunktionen pro Drehimpuls.

Die mit den unterschiedlichen Basissätzen berechneten Feldgradienten weichen vor allem für Sauerstoff zum Teil stark vom experimentellen Wert ab. Der elektrische Feldgradient an Aluminium ist wesentlich unempfindlicher gegenüber dem Basissatz. Dies stützt die allgemeine Beobachtung, dass, unabhängig von der Methode, Feldgradienten an Kationen leichter zu berechnen sind als die an Anionen. Den besten Basissatz, bezogen auf die Übereinstimmung mit den gemessenen Feldgradienten, ergeben die an das freie Atom angepassten Parameter unter Einbeziehen eines d-Orbitals am Sauerstoff. Diese Basis bietet zudem den Vorteil, dass nur eine Funktion pro Drehimpuls notwendig ist, woraus der geringste Rechenaufwand resultiert. Die schlechteren Ergebnisse für Basissatz Nr. 2 gegenüber Basissatz Nr. 1 werden durch numerische Instabilitäten bedingt, die auch zu einem schlechteren Konvergenzverhalten der Rechnung führen. Die Basissätze Nr. 3–5 sind zu starr, um das System richtig zu beschreiben, wovon vor allem der Feldgradient am Sauerstoff stark beeinflusst wird.

Tab. 4.7: *Abhängigkeit des berechneten elektrischen Feldgradienten [10^{21} V/m²] von der Wahl des Basissatzes.*

Basissatz Nr.1	R_{sm}	E_{sm}
Al(s)	2.238	−0.535
Al(p)	2.076	−0.200
Al(d)	1.339	−0.100
O(s)	0.853	−1.279
O(p)	0.795	−0.353
O(d)	2.351	−0.100
Basissatz Nr.2	R_{sm}	E_{sm}
Basissatz Nr.1 +		
Al(s)	2.238	−1.500
Al(p)	2.076	−1.500
Al(d)	1.339	−1.500
O(s)	0.853	−0.200
O(p)	0.795	−1.500
O(d)	2.351	−1.500
Basissatz Nr.3	R_{sm}	E_{sm}
Al(s,p,d)	1.067	−0.100
O(s,p,d)	0.847	−0.100
Basissatz Nr.4	R_{sm}	E_{sm}
Al(s,p,d)	1.067	−1.300
O(s,p,d)	0.840	−1.300
Basissatz Nr.5	R_{sm}	E_{sm}
Al(s,p,d)	1.067	−0.100
Al(s,p,d)	1.067	−1.800
O(s,p,d)	0.847	−0.100
O(s,p,d)	0.847	−1.800

Basissatz	$V_{z',z'}(\text{Al})$	$V_{z',z'}(\text{O})$	$\eta(\text{O})$
Nr. 1	−0.690 00	+3.468 50	0.540 30
Nr. 1 ohne O(d)	−0.667 48	+4.191 22	0.370 32
Nr. 2	−0.703 29	+2.945 01	0.476 74
Nr. 3	−0.688 79	+2.683 41	0.482 08
Nr. 4	−0.789 12	+8.896 15	0.475 31
Nr. 5	−0.726 92	+3.002 87	0.465 32

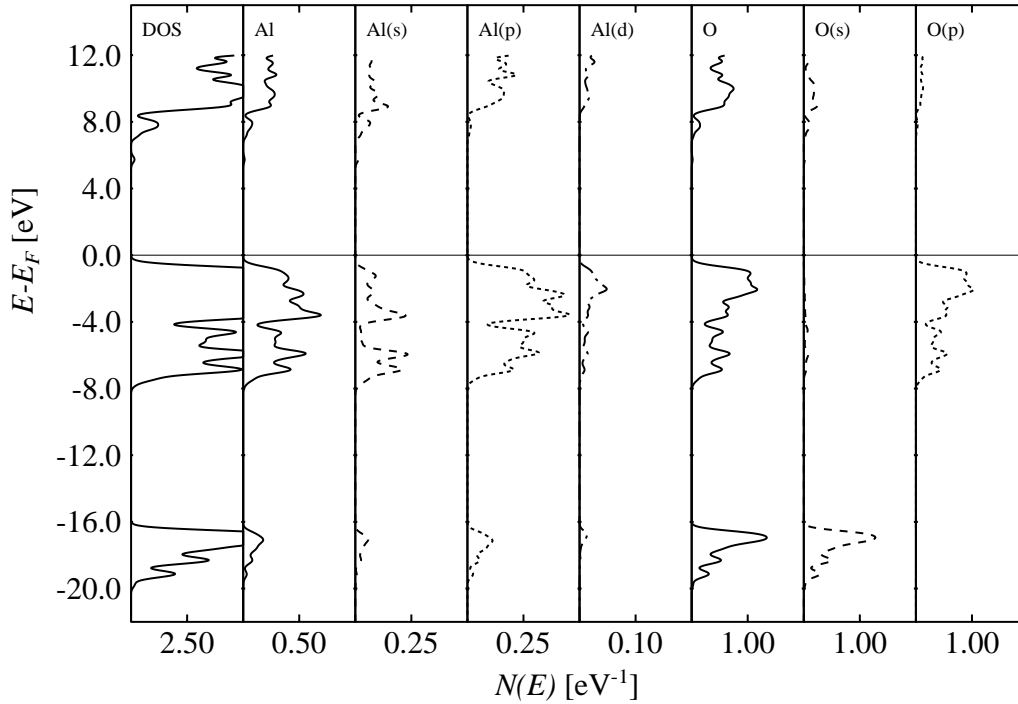


Abb. 4.3: Gesamtzustandsdichte (DOS) und partielle Zustandsdichten von α -Al₂O₃. (Linienzuordnung s. Abschnitt 2.3)

4.1.3.6 Fazit

Die Mehrzahl der variierten Parameter sind im Hinblick auf die Berechnung des elektrischen Feldgradienten unkritisch, lediglich die Wahl der Muffin-Tin-Radien und vor allem der Basisfunktionen haben einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis. Die Wahl der MT-Radien kann anhand der Elektronendichteverteilung sehr einfach überprüft werden. Für die Basisfunktionen hat sich, wie auch noch in Abschnitt 4.2 zu sehen sein wird, die Verwendung eines, an das freie Atom angepassten, single- κ Basissatzes – eine Basisfunktion je Drehimpuls – bewährt.

4.1.4 Ergebnisse der ab initio Rechnungen

Die aus den Rechnungen mit den oben bestimmten Parametern (Tab. 4.2) erhaltenen Gesamt- und partiellen Zustandsdichten, sowie die Bandstruktur sind in den Abbildungen 4.3 und 4.4 dargestellt und entsprechen dem für klassische Oxide zu erwartenden Bild. Die tiefsten Zustände zwischen -20.0 eV und -16.0 eV sind reine Sauerstoff-2s-Zustände. Unterhalb der Fermikante findet sich ein breiter Bereich – bis -8.0 eV – der von den Sauerstoff-2p-Orbitalen bestimmt wird. Die in diesem Bereich ebenfalls vorhandenen Aluminium-Zustände (3s, 3p) deuten

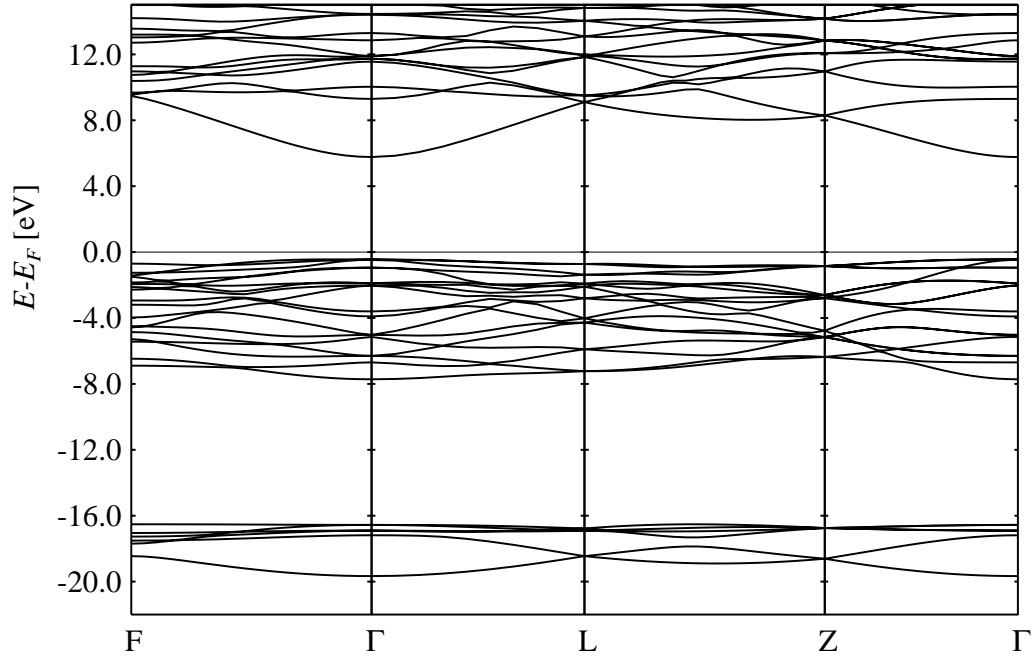


Abb. 4.4: Bandstruktur von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rhomboedrisch Zelle).

auf einen kleinen kovalenten Anteil in den Bindungen zwischen Aluminium und Sauerstoff hin. Die für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ berechnete Bandlücke beträgt ca. 6.0 eV und ist damit deutlich kleiner als der experimentelle Wert von 9.9 eV [69]¹. Das hier gezeigte Bild deckt sich vollständig mit den Zustandsdichten und Bandstrukturen, die mit anderen theoretischen Methoden erhalten wurden [53, 55, 56].

4.1.5 Qualität der berechneten Feldgradienten im Vergleich zu experimentellen und theoretischen Arbeiten

In Tabelle 4.8 sind die experimentellen und die mit unterschiedlichen theoretischen Ansätzen berechneten Feldgradienten einander gegenübergestellt. Lediglich die auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhenden Programme (LAPW [17, 18, 71, 72], NFP) liefern sowohl für Aluminium als auch für Sauerstoff einen elektrischen Feldgradienten, der vom experimentellen Wert weniger als 10 % abweicht. Bemerkenswert ist, dass die mit NFP berechneten Werte die selbe Genauigkeit besitzen, wie die mit dem bezüglich Rechenzeit wesentlich aufwendigeren LAPW berechneten Feldgradienten. NFP ist unter diesen Gesichtspunkten also auch für die Untersuchung großer Systeme einsetzbar.

¹ Eine derartige Abweichung ist nicht ungewöhnlich, sondern stellt ein allgemeines Problem aller auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhenden Programme dar [70].

Tab. 4.8: Vergleich von gemessenen und nach unterschiedlichen Methoden berechneten elektrischen Feldgradienten. Alle Werten sind in 10^{21} V/m² angegeben.

Methode	$V_{z',z'}(\text{Al})$	$V_{z',z'}(\text{O})$	$\eta(\text{O})$	$\varphi_{z',c}(\text{O})$
HF [56]	-0.476	+4.190	0.488	43.95°
Cluster [58]		+6.566	0.546	47.58°
Cluster [59]	-0.606	+2.603	0.532	48.18°
LAPW [61]	-0.617	+3.232	0.496	43.00°
NFP	-0.690	+3.469	0.540	44.26°
Exp. [57]	-0.655	+3.487	0.517	45.85°

4.2 Übertragbarkeit der an Korund gewonnenen Erkenntnisse auf andere Systeme

Der nun folgende Abschnitt soll zeigen, dass die bei der Berechnung an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gewonnenen Erfahrungen, insbesondere bezüglich der Wahl der Parameter, auf andere Systeme übertragen werden können. Hierzu wurden willkürlich sieben Elemente und Verbindungen ausgewählt. Dies sind die Metalle Indium und Cadmium, die Oxide Beryllium- und Zinkoxid sowie die drei Nickelverbindungen BaNiO_2 , BaNiO_3 und CaNiN [39, 73]. Für alle Atome wurde eine, an das freie Atom angepasste, single- κ Basis verwendet, die übrigen Parameter wurden nach den am Korund erarbeiteten Gesichtspunkten festgelegt. Die kristallographischen Daten und die für die Rechnungen verwendeten Basisparameter aller Verbindungen sind in Anhang A aufgeführt.

In Tabelle 4.9 sind die gemessenen und die mit NFP berechneten Werte einander gegenübergestellt. Die elektrischen Feldgradienten der Kationen (Ni, Be, Zn) zeigen sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Fehler $< 10\%$). Dies gilt ebenfalls für elementares Indium. Für das neben Indium untersuchte zweite Metall – Cadmium – ist die Differenz zwischen Theorie und Experiment mit 18 % etwas größer.

Aus diesen Untersuchungen geht deutlich hervor, dass das NFP-Programm eine zuverlässige Methode zur Berechnung von Feldgradienten an Kationen darstellt. Für die Behandlung von Anionen sind allerdings noch weitergehende Untersuchungen notwendig.

Tab. 4.9: Vergleich zwischen den an den Testverbindungen gemessenen und berechneten elektrischen Feldgradienten. Alle Werten sind in 10²¹ V/m² angegeben.

Verbindung	Messkern	$V_{z',z'}^{\text{exp}}$	η^{exp}	$V_{z',z'}^{\text{theo}}$	η^{theo}
BaNiO ₂ [39]	Ni	−15.7(1.5)	<0.4	−18.12	0.417
BaNiO ₃ [39]	Ni	±3.6(2.0)		−3.62	0.00
CaNiN [39]	Ni	±0.0(2.0)		−0.28	0.99
BeO [46, 74, 75]	Be	±0.032		+0.035	0.00
ZnO [46, 76, 77]	Zn	+0.660		+0.709	0.00
Cd [38]	Cd	+8.28		+9.75	0.00
In [78]	In	+2.64		+2.71	0.00

Tab. 4.10: Kristallographische Daten und Atomkoordinaten der Kristallstruktur von BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ [62] mit allen berücksichtigten Positionen der Dotierung mit Europium.

Kristallsystem					hexagonal
Raumgruppe					P 6 ₃ /m m c (Nr. 194)
Gitterkonstanten [pm]		a	562.52(3)		
		c	2 262.46(3)		
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]					620.00
Summenformel					BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ²⁺
Z					2

Atom	Lage	x	y	z	K
mO	(6h)	5/6	2/3	1/4	1/6
anti-BR _a	(2b)	0.0	0.0	1/4	1/2
anti-BR _b	(6h)	0.959 0(19)	0.918(4)	1/4	1/6
BR	(2d)	2/3	1/3	1/4	1/2
Ba1	(2d)	2/3	1/3	1/4	1/2
Al1	(12k)	0.834 26(12)	0.668 50(24)	0.105 76(4)	1
Al2	(4f)	1/3	2/3	0.023 89(7)	1/2
Mg2	(4f)	1/3	2/3	0.023 89(7)	1/2
Al3	(4f)	1/3	2/3	0.174 31(9)	1
Al4	(2a)	0.0	0.0	0.0	1
O1	(12k)	0.153 26(7)	0.306 49(14)	0.051 696(31)	1
O2	(12k)	0.504 24(8)	0.008 47(16)	0.148 255(25)	1
O3	(4f)	2/3	1/3	0.059 029(58)	1
O4	(4e)	0.0	0.0	0.144 285(51)	1
O5	(2c)	1/3	2/3	1/4	1

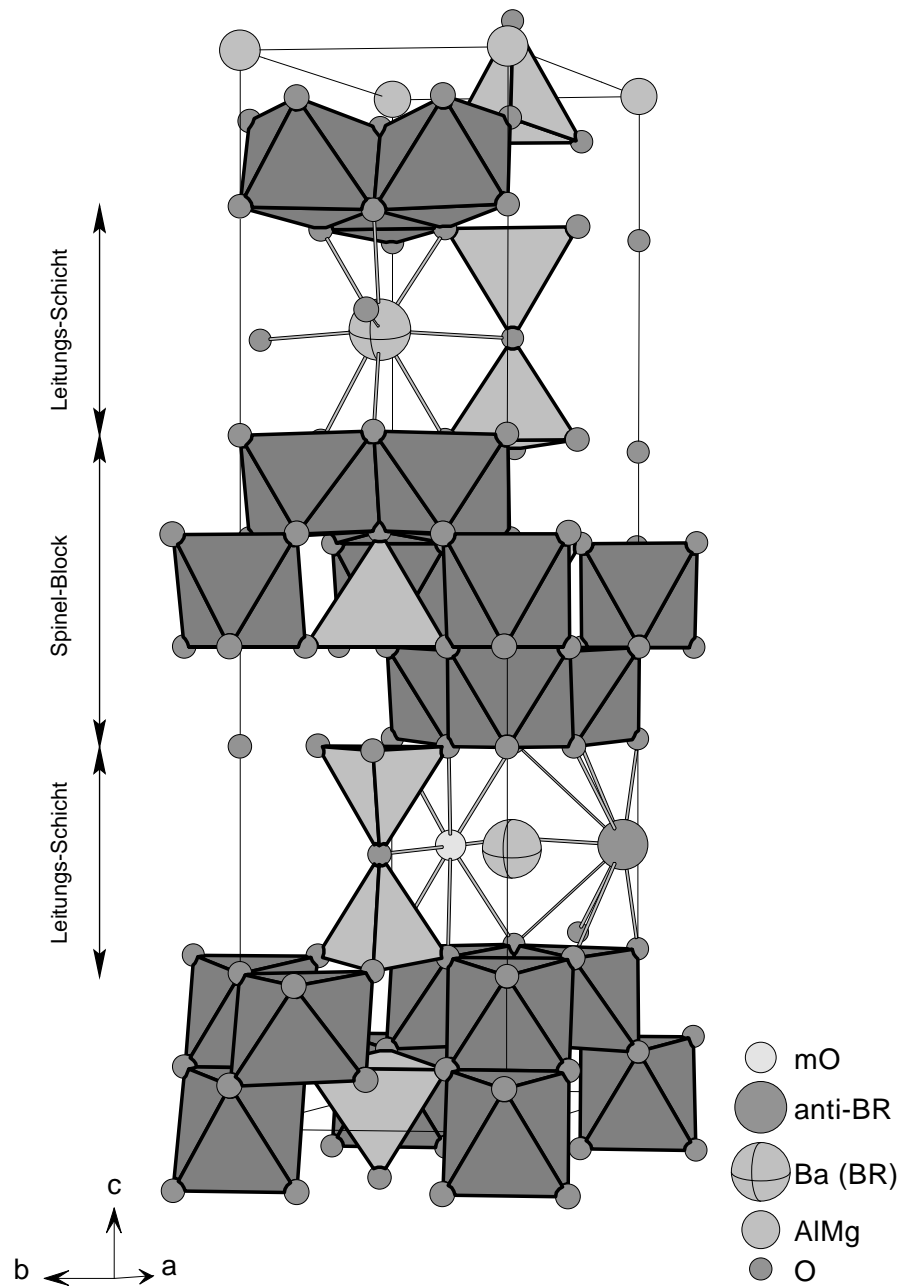


Abb. 4.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, die AlO_6 -Oktaeder (dunkelgrau) und $(\text{Al/Mg})\text{O}_4$ -Tetraeder (hellgrau) sind in Polyeder-Darstellung enthalten. Im unteren Abschnitt sind die drei möglichen Dotierungspositionen von Europium dargestellt.

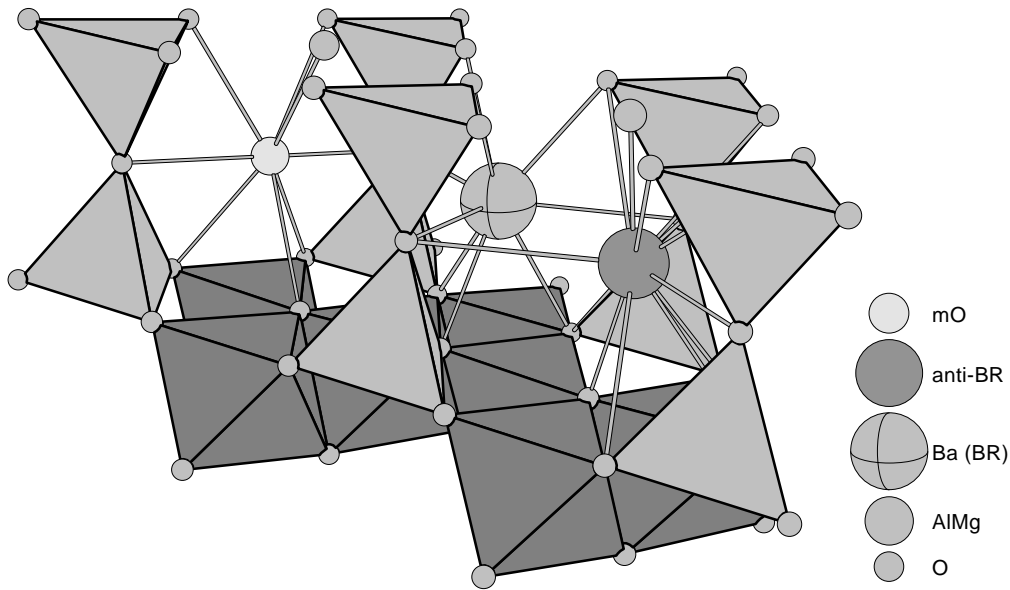


Abb. 4.6: Detailausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, zur Verdeutlichung der für Europium diskutierten Dotierungspositionen.

4.3 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM)

4.3.1 Struktur

Das Barium-Magnesium-Aluminat $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (im Folgenden als BAM bezeichnet) [62–65], dessen Struktur in Abbildung 4.5 dargestellt ist, zeichnet sich durch eine in c-Richtung alternierende Abfolge von zwei Schichtsegmenten aus. Der sehr kompakte Spinell-Block wird aus ecken- und kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern und $(\text{Al}/\text{Mg})\text{O}_4$ -Tetraedern aufgebaut. Die zwischen den Spinell-Blöcken liegende Leitungs-Schicht (sämtliche Positionen mit $z = 1/4$, s. Tab. 4.10) besitzt eine deutlich geringere Packungsdichte und weist Ba^{2+} -Ionen auf der so genannten Beevers-Ross-Position (BR-Position: $2/3, 1/3, 1/4$) auf. Die Struktur kann aus der Kristallstruktur von β -Aluminat ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) [79, 80] durch Substitution von Natrium gegen Barium abgeleitet werden. Das dadurch entstehende Ungleichgewicht in der Ladungsbilanz – Austausch eines einwertigen gegen ein zweiwertiges Ion – wird durch die Substitution von Aluminium gegen Magnesium ausgeglichen.

Üblicherweise wird bei der Dotierung von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ mit Europium von einer 1:1 Substitution des Ba^{2+} durch Eu^{2+} auf der BR-Position ausgegangen, obwohl bis jetzt die exakte(n) Position(en) von Europium nicht bekannt ist (sind). Die Existenz der grünen Lumineszenzbande wird mit dem Einbau des Europiums

Tab. 4.11: Ausgewählte Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$.

mO - O2	281.4	4×	Ba1/BR - O2	280.2	6×
- O5	281.4	2×	- O5	325.0	3×
- O4	289.3	2×			
			Al1 - O4	184.0	1×
anti-BR _a - O4	239.3	2×	- O2	187.6	2×
- O5	324.9	3×	- O3	194.3	1×
- O2	364.2	12×	- O1	198.0	2×
anti-BR _b - O4	242.6	2×	Al2/Mg2 - O1	186.2	3×
- O5	306.9	2×	- O3	188.1	1×
- O2	338.5	4×			
- O5	364.9	1×	Al3 - O5	171.8	1×
- O2	366.8	4×	- O2	176.8	3×
			Al4 - O1	189.7	6×

auf mehreren Positionen erklärt [81, 82]. Röntgenographische Einkristallmessungen [66] und Neutronenbeugungsexperimente an Pulverproben [62] weisen auf zwei weitere Dotierungspositionen innerhalb der Leitungs-Schicht hin, eine nahe der anti-Beevers-Ross-Position ($0, 0, \frac{1}{4}$) und eine weitere an der „mid-Oxygen“-Position ($\frac{5}{6}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$). Die Ergebnisse der ^{151}Eu -Mößbauer-Messungen (s. Abschn. 4.3.2) deuten sogar auf drei unterschiedliche Positionen für die Dotierung mit Europium hin. Auch Europium-Mößbauer-Messungen an europiumdotiertem Natrium- β -aluminat [83] zeigen Hinweise auf mehrere Substitutionspositionen.

In Tabelle 4.10 sind die kristallographischen Daten und Atomkoordinaten von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ aufgeführt, Tabelle 4.11 enthält ausgewählte Abstände in der Kristallstruktur von BAM.

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob die in der Literatur diskutierten, möglichen Positionen der Dotierung mit Europium durch quantenmechanische Simulationen und deren Vergleich mit experimentellen Befunden bestätigt werden können. Die vier bei den Rechnungen berücksichtigten Positionen [7, 84] sind in Abbildung 4.6 nochmals detailliert in ihrer jeweiligen Koordinationssphäre gezeigt. Im Einzelnen sind dies die Beevers-Ross-Position, auf der auch das Barium liegt, die anti-Beevers-Ross- und die „mid-Oxygen“-Position. Im Rahmen der Untersuchungen wurden sowohl die exakte anti-Beevers-Ross-Position (anti-BR_a), als auch die durch Neutronenbeugung [62] gefundene, etwas abweichende Position (anti-BR_b) berücksichtigt. Bei allen Rechnungen wurde ein Bariumatom durch Europium ausgetauscht. Dies führt zwar zu einer formalen Dotierung von 50 %,

Tab. 4.12: Basissatzparameter der Rechnungen an BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺.

Atom	r_{MT}	Orbital	R_{sm}	E_{sm}
Eu	3.27	s	4.162	-0.458
		p	4.452	-0.200
		d	1.945	-0.200
Ba	3.60	s	5.016	-0.690
		p	1.424	-1.006
		d	2.130	-0.200
Al	2.00	s	2.212	-0.528
		p	2.076	-0.200
		d	1.076	-0.200
Mg	1.80	s	3.081	-0.451
		p	2.926	-0.200
		d	1.926	-0.200
O	1.25	s	0.836	-1.249
		p	0.712	-0.296

durch die Größe der Zelle ist jedoch sichergestellt, dass eine, bei geringerer Dotierung nicht vorhandene, Europium-Europium-Wechselwirkung bei der Simulation keine signifikante Rolle spielt.

4.3.2 Experimenteller elektrischer Feldgradient

Aus der Hyperfeinaufspaltung der an BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ gemessenen ¹⁵¹Eu-Mößbauer-Spektren wurde der elektrische Feldgradient für Europium ermittelt [6]. Anhand der Spektren wurden drei unterschiedliche Kopplungskonstanten $NQCC = +907$, $-1\,259$ und $-2\,434$ MHz bestimmt, die darauf hindeuten, dass mindestens drei unterschiedliche Einbaupositionen vorliegen. Unter Verwendung des Kernquadrupolmoments $Q(^{151}\text{Eu}) = +114.0 \text{ fm}^2$ [85, 86] ergibt sich der elektrische Feldgradient zu $V_{z',z'}(^{151}\text{Eu}) = +33.0$, -46.0 und $-88.0 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$. Dies sind die größten Werte, die bisher für einen elektrischen Feldgradienten an Europiumkernen beobachtet wurden. Alle für die Messungen verwendeten Proben wiesen eine Dotierung mit 10% Europium auf.

4.3.3 Ergebnisse und Diskussion der ab initio Rechnungen

Tabelle 4.12 enthält die für alle Rechnungen verwendeten Basissatzparameter. Da der Grundzustand von Eu²⁺-Ionen ein ⁸S-Zustand ist, folgt, dass der Beitrag der

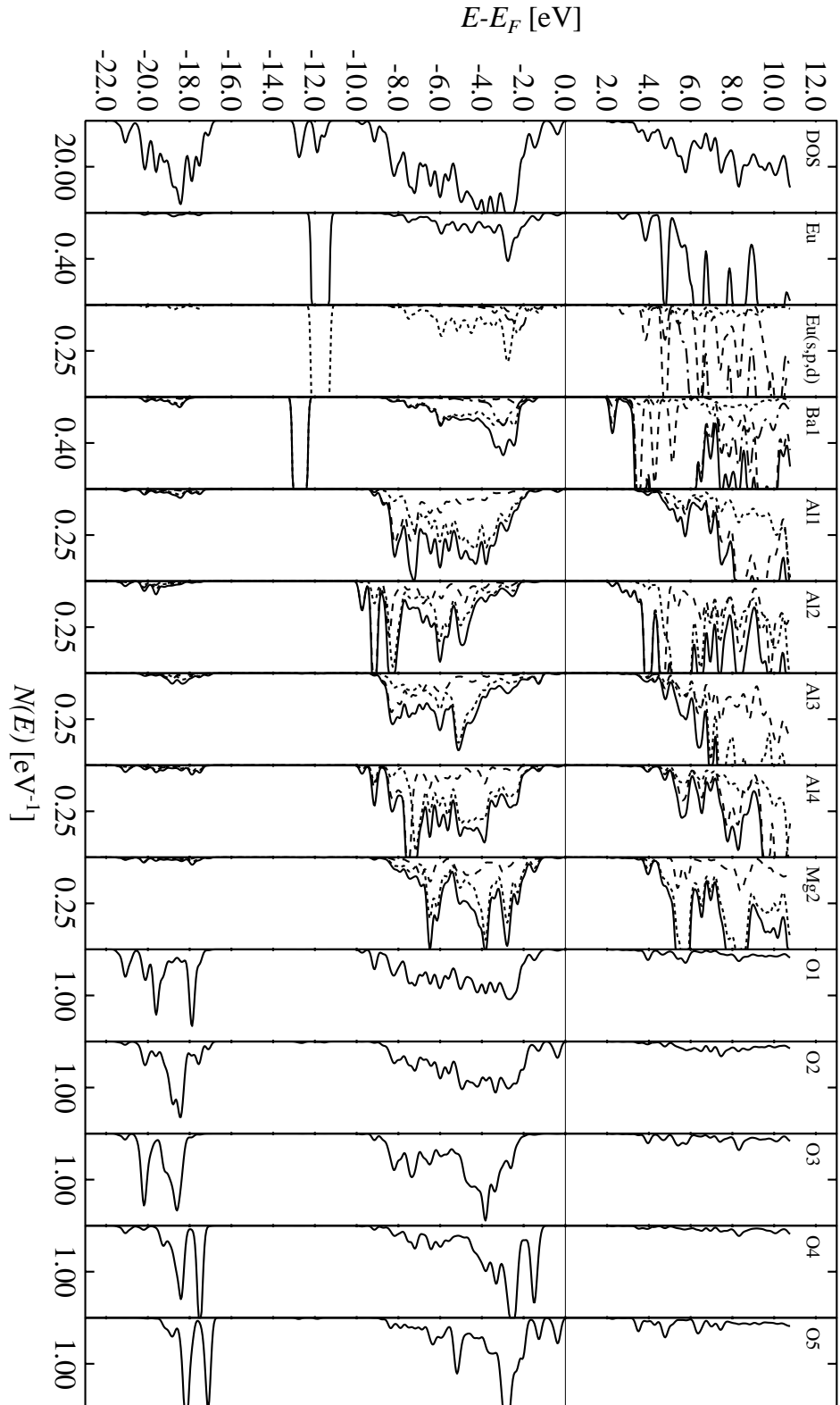


Abb. 4.7: Gesamtzustandsdichte (DOS) und partielle Zustandsdichten von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ mit Europium auf der BR-Position. (Linienanzuordnung s. Abschnitt 2.3)

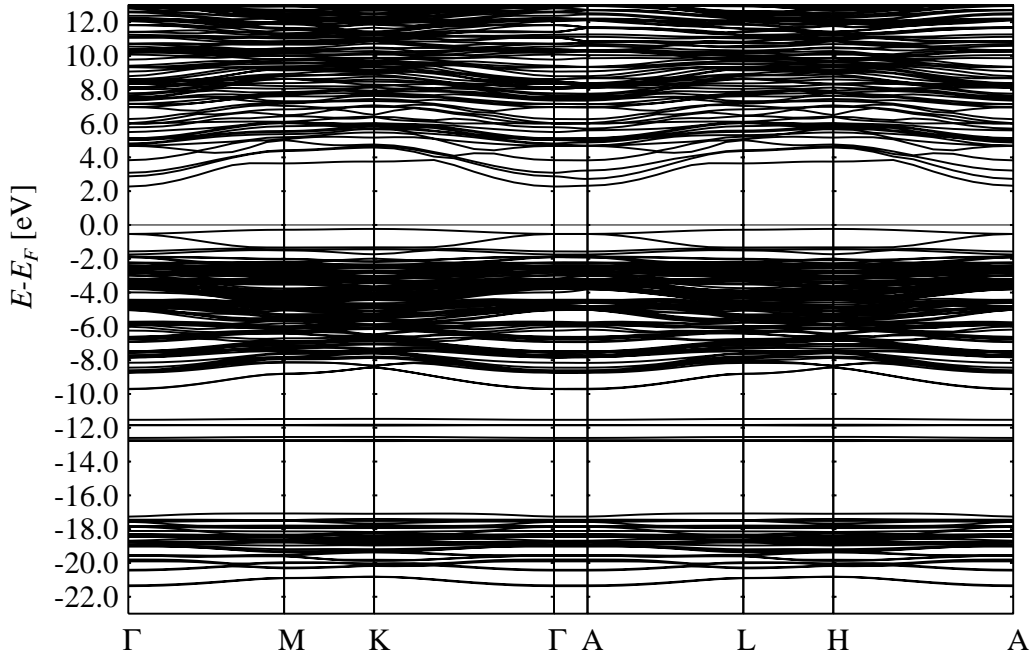


Abb. 4.8: Bandstruktur von BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ mit Europium auf der BR-Position.

4f-Elektronen zum elektrischen Feldgradienten um 1–2 Größenordnungen kleiner ist, als die beobachteten Werte. Die 4f-Elektronen wurden deshalb als halbbesetzte, kugelsymmetrische 4f⁷-Rumpfungszustände behandelt. Um Polarisierungseffekte der Valenzzustände gut beschreiben zu können, wurden 6p-Funktionen als Basisfunktionen verwendet und die vollbesetzten 5p-Orbitale im Atomrumpf behandelt.

Exemplarisch soll an dieser Stelle die Zustandsdichte für BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ mit Europium auf der BR-Position, die in Abbildung 4.7 dargestellt ist, diskutiert werden. Die Zustandsdichten der anderen Einbaupositionen unterscheiden sich nur geringfügig von der hier vorgestellten. Ergänzend ist in Abbildung 4.8 die Bandstruktur von BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ mit Europium auf der BR-Position dargestellt. Die partiellen Zustandsdichten von Aluminium- und Sauerstoffatomen im Spinell-Block (O1–O4) sind vergleichbar mit denen in Korund (Abb. 4.3). Die Sauerstoff-2s-Zustände liegen zwischen –22.0 eV und –17.0 eV. Beim Vergleich der fünf Sauerstofflagen untereinander fällt auf, dass die Zustände des Sauerstoffs in der Leitungs-Schicht (O5) geringfügig höher liegen und schmaler sind als die der anderen vier Sauerstoffatome. Die 4f-Zustände des Europiums liegen bei –14.3 eV, sind in Abbildung 4.7 aber nicht dargestellt. Um –12.0 eV liegen die 5p-Orbitale des Bariums und Europiums, sie sind sehr schmal und liefern keinen Beitrag zur Bindung. Oberhalb –10.0 eV schließen sich hauptsächlich die 2p-Orbitale des Sauerstoffs, aber auch unterschiedliche Aluminium- bzw. Magnesium-Zustände an, die auf einen kleinen kovalenten Anteil in der Bindung

Tab. 4.13: Elektrische Feldgradienten [10^{21} V/m²] und Gesamtenergie [Ryd] für die in BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ diskutierten Einbaupositionen von Europium.

Position	$V_{z,z'}(\text{Eu})$	$\eta(\text{Eu})$	E_{KS} [Ryd]
anti-BR _a , $z(\text{O4}) = 0.144\,3$	-147.56	0.000	
anti-BR _a , $z(\text{O4}) = 0.129\,5$	-42.87	0.000	-53 499.968 283
anti-BR _b , $z(\text{O4}) = 0.144\,3$	-122.95	0.024	
anti-BR _b , $z(\text{O4}) = 0.129\,5$	-35.50	0.285	-53 499.950 836
BR	-35.45	0.000	-53 499.357 385
mO	+41.70	0.213	-53 499.139 629
anti-BR _a ^{ber} , $z(\text{O4}) = 0.135\,88$	-88.00		-53 499.497 022
anti-BR _b ^{ber} , $z(\text{O4}) = 0.135\,84$	-88.00		-53 499.735 090

zwischen den Atomen des Spinell-Blocks hindeuten. Auch Barium und Europium besitzen in diesem Energiebereich einige Zustände (6s, 5p, 5d). Die berechnete Bandlücke beträgt ≈ 4.0 eV und ist damit um 3.0 eV kleiner als der experimentell bestimmte Wert von 7.0 eV.

In Tabelle 4.13 sind die für die diskutierten Positionen berechneten Feldgradienten aufgeführt. Wird Europium auf der anti-BR-Position eingebaut, treten sehr große Kräfte an den beiden benachbarten Sauerstoffatomen (O4) auf. Der Relaxationsprozess führt zu einer Verschiebung der Sauerstoffatome auf $z = 0.129\,5$, gleichzeitig weitet sich der Europium-Sauerstoff-Abstand von 242.6 pm auf 275.9 pm auf. Die mit der Relaxation verbundene Abstandsaufweitung führt zu einer sehr starken Veränderung des elektrischen Feldgradienten.

Die berechneten Werte erlauben eine problemlose Zuordnung der gemessenen Werte zu den einzelnen Positionen, obwohl die Abweichungen über 10 % betragen. Europium auf der BR-Position besitzt einen experimentell bestimmten, elektrischen Feldgradienten von $-46.00 \cdot 10^{21}$ V/m², für Europium auf der „mid-Oxygen“-Position liegt der Feldgradient (gemessen) bei $+33.00 \cdot 10^{21}$ V/m². Europium auf der anti-BR-Position weist einen experimentell ermittelten EFG von $-88.00 \cdot 10^{21}$ V/m² auf, der sowohl für anti-BR_a als auch für anti-BR_b zwischen den beiden berechneten Werten liegt. Da der Feldgradient eine lineare Abhängigkeit vom z -Parameter des Sauerstoffs (O4) zeigt, kann auf diesem Weg der Achsenabschnitt bestimmt werden, für den der berechnete EFG dem gemessenen entspricht. Die so berechneten z -Parameter sind in den beiden letzten Zeilen von Tabelle 4.13 angegeben.

Eine Aussage über die thermodynamische Stabilität der einzelnen Positionen ist über die in Tabelle 4.13 angegebene Gesamtenergie möglich. Die energetisch ungünstigste Variante ist die Dotierung mit Europium auf der „mid-Oxygen“-Position, gefolgt von der Beevers-Ross-Position. Die thermodynamisch stabilste

Position ist die anti-Beevers-Ross-Position und zwar sowohl unter Berücksichtigung der vollständig relaxierten Sauerstoffpositionen ($z(\text{O4}) = 0.1295$), als auch bei der Variante mit $z(\text{O4}) = 0.1358$. Außerdem zeigen die Rechnungen, dass die mittels Neutronenbeugung [62] bestimmte Position anti-BR_b energetisch stabiler ist als die „formale“ anti-Beevers-Ross-Position anti-BR_a.

Die berechnete thermodynamische Stabilität steht im Einklang mit der Tatsache, dass bei den Neutronenbeugungsexperimenten [62] lediglich die energetisch günstigste anti-BR_b-Position beobachtet wurde. Die Besetzung der anderen Positionen ist nur über eine kinetische Steuerung erklärbar.

5. Struktur und Chemische Bindung

Im Zusammenhang mit strukturellen Problemen spielt auch immer wieder die Frage nach der Natur der chemischen Bindung eine wichtige Rolle. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse kann in den meisten Fällen auf einfache Konzepte (z. B. Zintl-Klemm-Busmann [87], Wade [88]) zurückgegriffen werden. Sind diese Konzepte auf eine Verbindung anwendbar, ergibt sich für diese eine gewisse Sicherheit bezüglich der Strukturlösung. Gerade im Übergang von den Verbindungen mit ionischen und/oder kovalenten Bindungen hin zu den intermetallischen Phasen lassen sich die einfachen Konzepte jedoch nicht immer erfolgreich anwenden. Ihre Grundlage ist ein Elektronenübergang vom kationischen zum anionischen Verbindungspartner, der auch bei kleiner Elektronegativitätsdifferenz formal als vollständig angesehen wird. Führt die Anwendung dieser Konzepte zu Problemen, so stellt sich dann häufig die Frage nach der Richtigkeit der Strukturlösung. Ein auf quantenmechanischen Rechnungen basierendes, tieferes Verständnis der chemischen Bindung kann zu einer besseren Beurteilung solcher „Problemfälle“ dienen.

Beispiele hierfür sind die Verbindungen $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ [4] und $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ [8]. Nach Zintl-Klemm-Busmann ergeben sich bei formaler Betrachtung folgende Ladungen: $(\text{Ca}_7\text{N}_2)^{8+}[\text{Tl}^{3-}]_2^{6-}\text{Tl}^{5-}$ bzw. $(\text{Ca}_4\text{N})^{5+}[\text{In}^{3-}]_2$, d. h. in beiden Fällen tritt ein Elektronenmangel von drei bzw. einem Elektron pro Formeleinheit auf. Für diese Verbindungen wurden daher Bandstrukturechnungen durchgeführt, um durch Analyse der partiellen Zustandsdichten, Elektronendichten und partiellen Elektronendichten ein detailliertes Bild der chemischen Bindung dieser Substanzen zu erhalten.

$(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ [9] zeigt mit einem formal vorliegenden Au^- -Ion (s^2d^{10} -System) keine elektronischen Besonderheiten ($(\text{Ca}_2\text{N})^+\text{Au}^-$), wurde jedoch ergänzend bei den Rechnungen berücksichtigt, da in allen drei Nitriden ($(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$, $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$) Zick-Zack-Ketten aus Metallatomen $\frac{1}{\infty}[\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{In}, \text{Au}$) vorliegen.

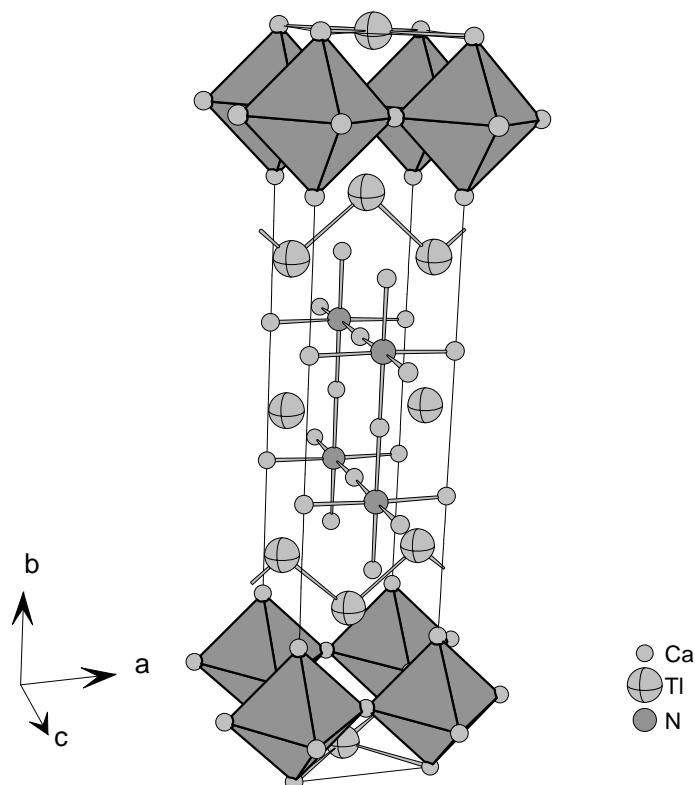


Abb. 5.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ [4], die Ca_6N -Oktaeder sind in Kugel-Stab- und Polyeder-Darstellung wiedergegeben.

5.1 $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$

5.1.1 Struktur

Wesentliche Strukturmerkmale in der Kristallstruktur von $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ (Abbildung 5.1) sind Doppelschichten aus eckenverknüpften, Stickstoff-zentrierten Calcium-Oktaedern (Ca_6N). Innerhalb der Doppelschichten liegen isolierte Thalliumatome (Tl_2), die kuboktaedrisch von 12 Calciumatomen koordiniert werden (Abb. 5.2, Tab. 5.1). Die zwischen den Schichten liegenden Tl-Tl-Zick-Zack-Ketten (Tl_1) laufen in Richtung der a-Achse und sind, wie auch zwei aufeinander folgende Oktaeder-Doppelschichten, um $[\frac{1}{2} \ 0 \ 0]$ gegeneinander versetzt. Der Bindungsabstand zwischen den Thalliumatomen innerhalb der Zick-Zack-Ketten bewegt sich mit 325.1 pm in dem für intermetallische Phasen, wie z. B. Na_2Tl (317.9–329.6 pm) [89], typischen Bereich, ist jedoch deutlich kürzer als in ele-

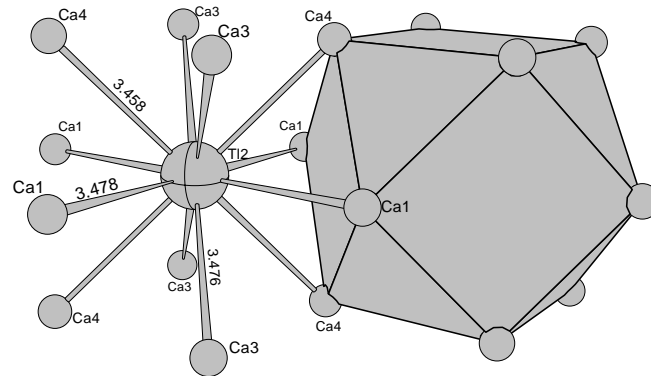


Abb. 5.2: Koordinationspolyeder um Tl2 (Ca_{12}Tl -Kuboktaeder).

mentarem Thallium (346.5 pm) [90]. Der kürzeste Abstand zwischen den parallel zueinander verlaufenden Tl-Tl-Ketten beträgt 488.0 pm. Die Ca-Tl-Abstände innerhalb des $(\text{Ca}_{12}\text{Tl})$ -Kuboktaeders betragen zwischen 345.8 pm und 347.9 pm (Abb. 5.2) und sind damit nur geringfügig länger als in CaTl_3 mit 339.0 pm [91].

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion der ab initio Rechnungen

Die aus den Atomabständen abgeleiteten formalen Bindungsverhältnisse in der Verbindung $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ konnten durch die durchgeführten theoretischen Untersuchungen bestätigt werden. Aus den Zustandsdichten (Abb. 5.3) und der Bandstruktur (Abb. 5.5) ist erkennbar, dass die tiefsten Valenzzustände zwischen -12.0 eV und -10.0 eV den Stickstoff-2s- und Thallium-5d-Orbitalen entsprechen. Die Bandbreite dieser Zustände ist sehr schmal, was auf nicht bindende Orbitale hindeutet. Die zu diesen Zuständen gehörende partielle Elektronendichte (Abb. 5.4, rechts) liegt kugelsymmetrisch, lokal um die Stickstoff- und die Thalliumatome und besitzt in weiten Bereichen der Elementarzelle den Wert Null. Auch zwischen den Thalliumatomen der Zick-Zack-Ketten geht die Elektronendichte dieser Zustände auf Null zurück, es liegt also keine Bindung zwischen den Thallium-5d-Orbitalen vor.

Die darüber, zwischen -10.0 eV und -4.0 eV, liegenden 6s-Zustände des Thalliums spiegeln die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der nicht äquivalen-

Tab. 5.1: Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$.
[4]

Kristallsystem	orthorhombisch				
Raumgruppe	C m m m (Nr. 65)				
Gitterkonstanten [pm]	a	490.00(3)			
	b	2476.03(3)			
	c	488.00(3)			
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	592.07(5)				
Summenformel	(Ca ₇ N ₂)[Tl] ₂ [Tl]				
Z	2				

Atom	Lage	x	y	z	K
Ca1	(4j)	0	0.0998(2)	1/2	1.0
Ca2	(4i)	0	0.1982(2)	0	1.0
Ca3	(4i)	0	0.40004(14)	0	1.0
Ca4	(2a)	0	0	0	1.0
Tl1	(4j)	0	0.29317(4)	1/2	1.0
Tl2	(2c)	1/2	0	1/2	1.0
N	(4i)	0	0.1027(9)	0	1.0

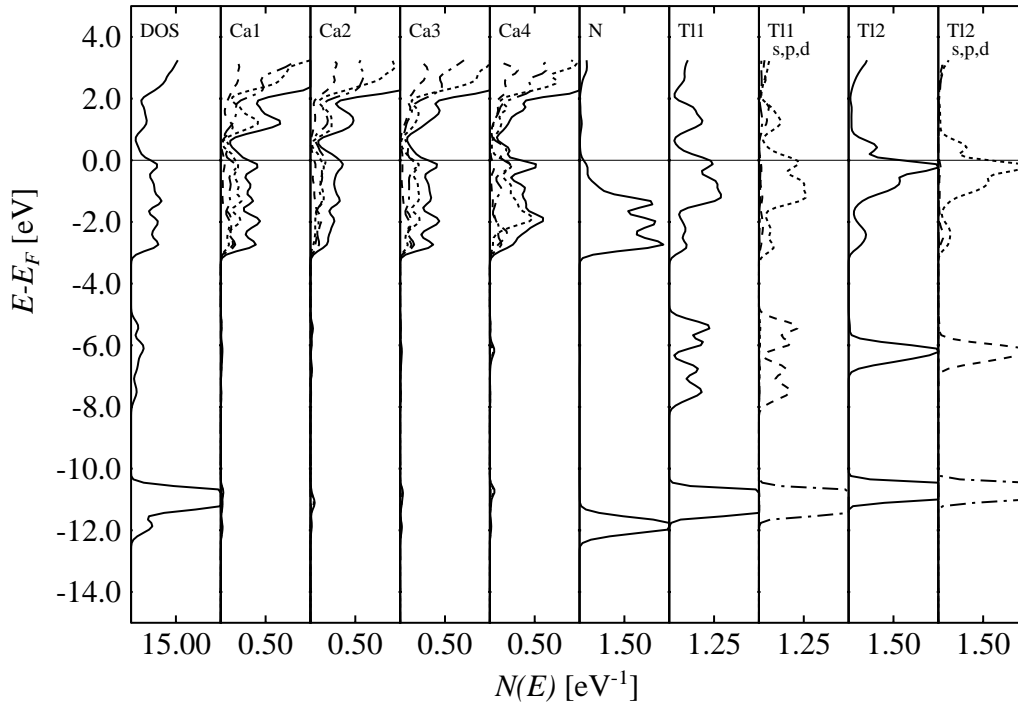


Abb. 5.3: Gesamtzustandsdichte (DOS) und partielle Zustandsdichten von $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$. (Energie relativ zur Fermienergie E_F , Linienzuordnung s. Abschnitt 2.3)

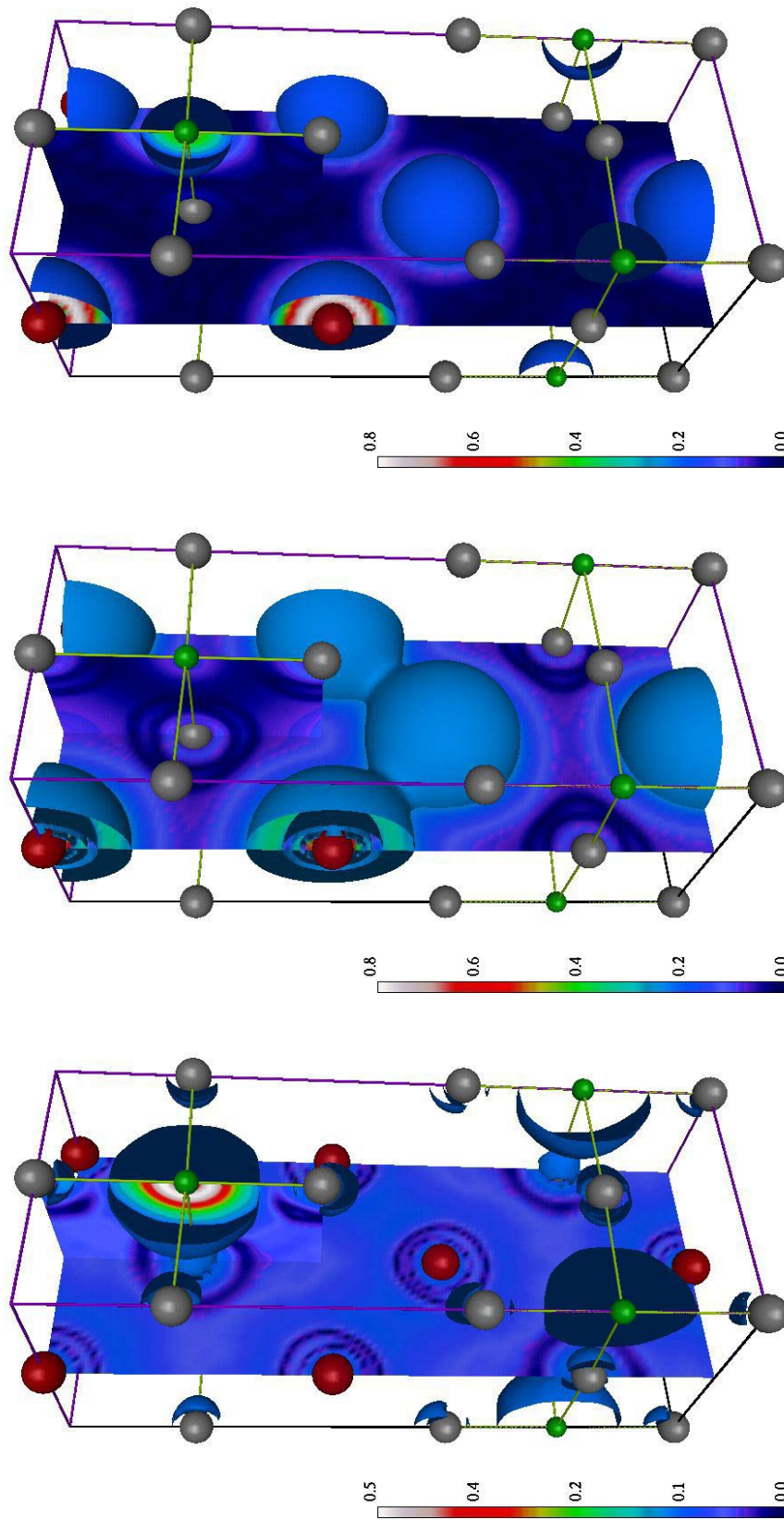


Abb. 5.4: Partielle Valenzelektronendichten in $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ für die Energiebereiche 0.0 eV bis -4.0 eV (links, $\rho = 0.13$ a.u.), -4.0 eV bis -10.0 eV (Mitte, $\rho = 0.24$ a.u.) und unterhalb -10.0 eV (rechts, $\rho = 0.20$ a.u.). Es ist nur ein Ausschnitt aus der Elementarzelle aus Abb. 5.1 dargestellt (Atome: Ca grau, N grün, Tl rot).

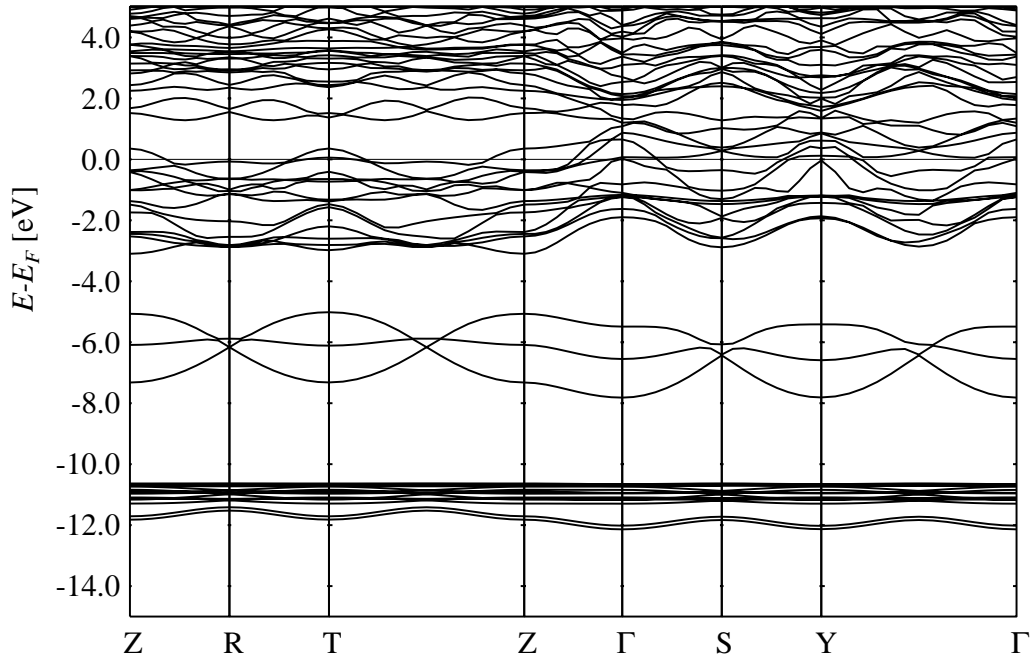


Abb. 5.5: Bandstruktur von $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$.

ten Thalliumatome wider. Die isoliert vorliegenden Thalliumatome (Tl2) weisen schmale 6s-Zustände von 2 eV Breite auf, während die entsprechenden Zustände an den jeweils zweifach gebundenen Thalliumatomen der Kette (Tl1) auf 3.5 eV verbreitert sind. Die Breite dieser Zustände weist auf eine kovalente Bindung hin, die in der Darstellung der partiellen Elektronendichte für die Thallium-6s-Elektronen (Abb. 5.4, Mitte) deutlich erkennbar ist. Die Elektronendichte bildet einen Sattelpunkt zwischen den Thalliumatomen der Zick-Zack-Kette, mit einem Wert von $8.1 \cdot 10^{-3}(-e)/a_0^3$. Die Elektronendichte um die isolierten Thalliumatome ist kugelsymmetrisch und zeigt keinerlei Verbrückungen zu benachbarten Atomen. Auffälligerweise sind die 6s-Elektronen im Gegensatz zu den 5d-Elektronen jedoch bereits so stark delokalisiert, dass die Elektronendichte zwischen den Thalliumatomen (sowohl Tl2–Tl1 als auch Tl2–Tl2) nicht mehr vollständig auf Null zurückgeht.

Der Bereich oberhalb -4.0 eV bis zur Fermikante wird bestimmt durch Calcium-(4s,4p,3d)- und Stickstoff-2p-Zustände, die direkt unterhalb der Fermikante von weiteren Thallium-Zuständen (hauptsächlich 6p) ergänzt werden. In Abbildung 5.4 (links) ist die für dieses Energiefenster bestimmte partielle Elektronendichte gezeigt. Die Stickstoff-2p-Elektronen sind um das Atom lokalisiert, weisen jedoch keine vollständige Kugelsymmetrie auf. Die Elektronendichte der Calciumorbitale ist in Richtung der Stickstoffatome orientiert und besitzt zwischen Stickstoff- und Calciumatomen einen schwach ausgeprägten Sattel, woraus sich das Vorhandensein eines kleinen, kovalenten Anteils in der Bindung zwischen Stickstoff und

Calcium ableiten lässt. Die Elektronen der Thalliumzustände sind diffus über große Teile des Raumes verschmiert, bevorzugt jedoch in den Bereich zwischen den Thalliumatomen der Zick-Zack-Kette hinein. Die Bindung zwischen den Thalliumatomen der Zick-Zack-Kette (Tl1) wird also durch die 6s- und 6p-Orbitale gebildet, die 5d-Zustände sind nichtbindend.

Werden die anionischen Strukturelemente als Zintlionen betrachtet, resultiert formal folgende Formel: $(\text{Ca}_7\text{N}_2)^{8+}[\text{Tl}^{3-}]_2\text{Tl}^{5-}$, es besteht also ein Elektronenmangel von drei Elektronen. Die Berechnung der Mullikenladungen (im erweiterten Formalismus, s. Abschnitt 2.2.3.1) ergibt $(\text{Ca}_7\text{N}_2)^{4.1+}[\text{Tl}^{1.2-}]_2\text{Tl}^{1.7-}$, die geringe Ionizität der Verbindung ist durch das Mullikenverfahren bedingt und nicht ungewöhnlich. Die räumliche Einteilung der Valenzladung nach Bader [92] und anschließende Integration liefert mit $(\text{Ca}_7\text{N}_2)^{7.1+}[\text{Tl}^{2.1-}]_2\text{Tl}^{2.9-}$ ein deutlich ionischeres Ergebnis. Mit, auf ein formales $(\text{Ca}_7\text{N}_2)^{8+}$, hochgerechneten Ladungen zeigen beide Analysenmethoden, im Rahmen der Fehlertoleranz, das selbe Ergebnis: $[\text{Tl}^{2.35-}]_2\text{Tl}^{3.3-}$, die relative Verteilung der Elektronen ist also identisch. Beide Thalliumatome besitzen gegenüber der formalen Betrachtung weniger Elektronen, im Falle der isolierten Atome (Tl2) ist die Abweichung jedoch deutlich größer – 34% gegenüber 23% bei Tl1.

Aus den für Thallium berechneten Ladungen ergibt sich eine Bindungsordnung von 2×1.3 für die Atome in den Zick-Zack-Ketten. Die Elektronendichte unterhalb der Fermienergie (Abb. 5.4, links) zeigt, dass im Bereich des isolierten Thalliumatoms anstelle des formalen Tl^{5-} eine schwache, als metallisch zu beschreibende Bindung treten muss, da außerhalb der Rumpfstände eine fast isotrope Elektronendichteverteilung vorliegt.

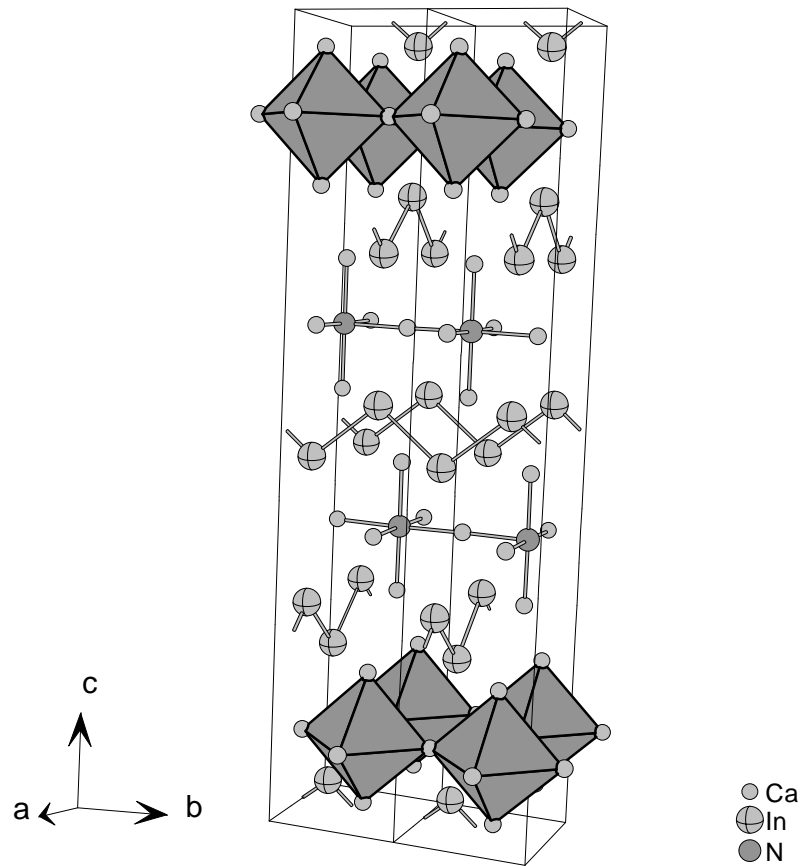


Abb. 5.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ [8], die Ca_6N -Oktaeder sind in Kugel-Stab- und Polyeder-Darstellung wiedergegeben.

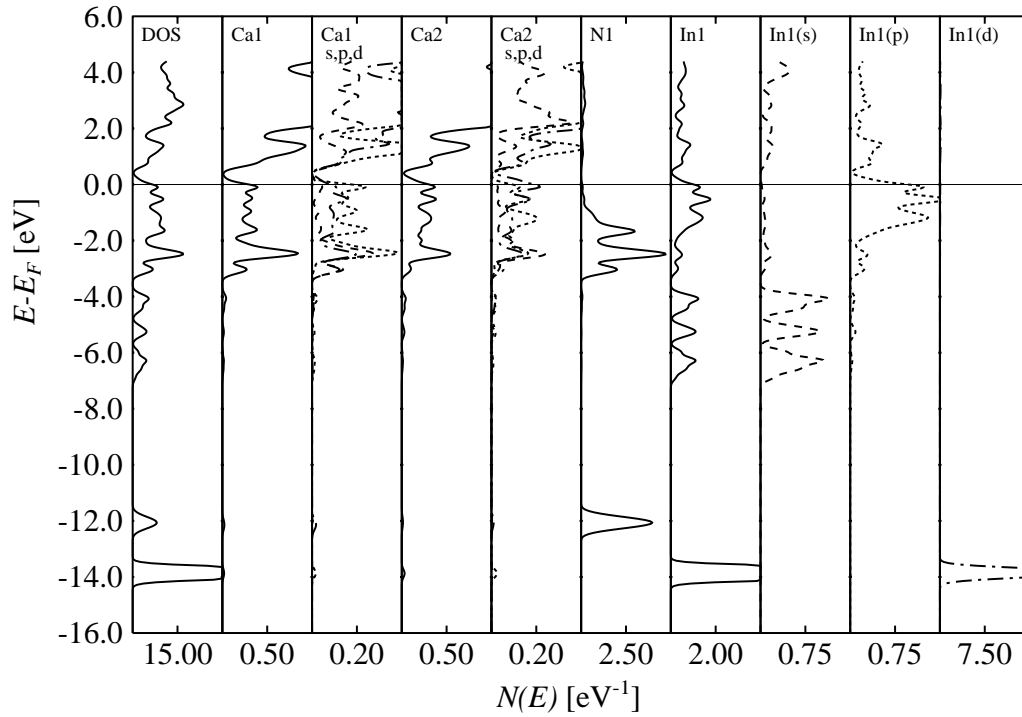
5.2 $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$

5.2.1 Struktur

Die Kristallstruktur von $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ [8] (Abb. 5.6, Tab. 5.2) ist aufgebaut aus alternierend entlang c gestapelten Monolagen eckverknüpfter Calcium-Stickstoff-Oktaeder (Ca_6N) und Lagen parallel zueinander verlaufender, unendlicher In-In-Zick-Zack-Ketten. Die Oktaedersegmente folgen abwechselnd um $[\frac{1}{2} \ 0 \ 0]$ bzw. $[0 \ \frac{1}{2} \ 0]$ versetzt aufeinander. Für die dazwischen liegenden Kettensegmente ergeben sich zwei Orientierungen. Die Stränge verlaufen alternierend in Richtung a bzw. b . Der Abstand der Indiumatome innerhalb der Ketten beträgt 316.2 pm und ist damit etwas kürzer als im elementaren Indium mit 325.1 pm [34,93]. Der kürzeste

Tab. 5.2: Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$. [8]

Kristallsystem	tetragonal				
Raumgruppe	I 4 ₁ /a m d (Nr. 141)				
Gitterkonstanten [pm]	a	491.5(1)			
	c	2910.2(5)			
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	703.02(2)				
Summenformel	(Ca ₄ N)[In] ₂				
Z	4				
Atom	Lage	x	y	z	K
Ca1	(8e)	0	1/4	0.124 2(1)	1.0
Ca2	(8e)	0	1/4	0.793 5(1)	1.0
In1	(8e)	0	1/4	0.465 8(1)	1.0
N1	(4a)	0	3/4	1/8	1.0

**Abb. 5.7:** Gesamtzustandsdichte (DOS) und partielle Zustandsdichten von $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$. (Energie relativ zur Fermienergie E_F , Linienzuordnung s. Abschnitt 2.3)

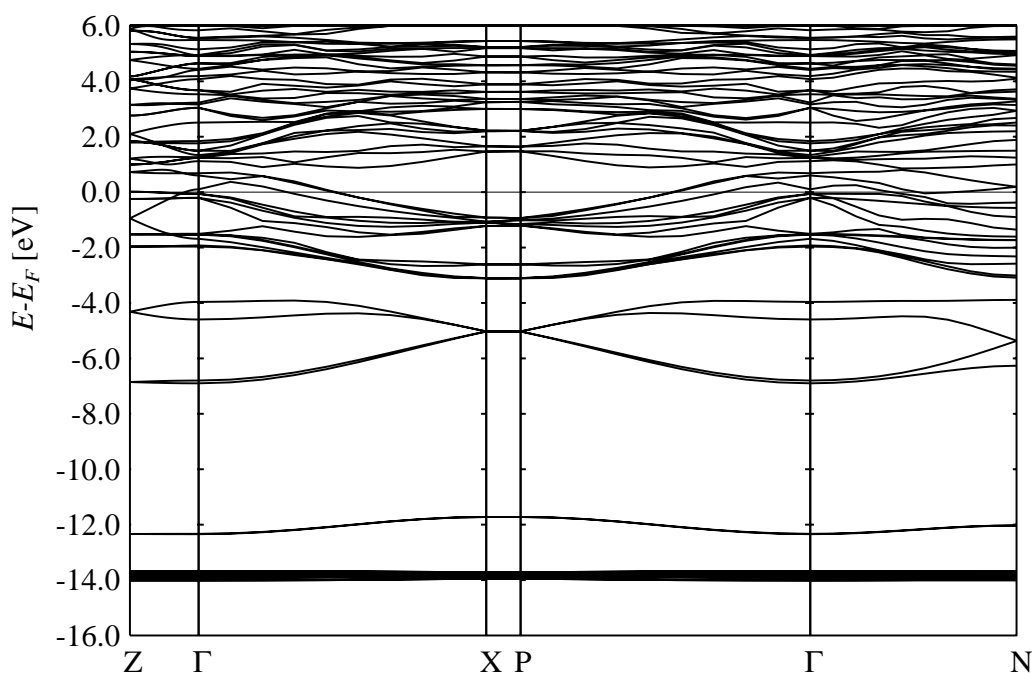


Abb. 5.8: Bandstruktur von $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$.

Abstand zwischen zwei Ketten liegt bei 419.5 pm.

Bei formaler Betrachtung der Ladungen geben die Calciumatome insgesamt acht Elektronen ab. Das Stickstoffatom wird mit drei Elektronen vollständig abgesättigt, so dass für jedes Indiumatom 2.5 negative Ladungen verbleiben. In „klassischen“ Zintl-Phasen besitzt jedes Atom des Anionenverbandes eine ganzzahlige Ladung, d. h. es kommt zu einer formalen Aufspaltung in In^{2-} - und In^{3-} -Ionen, was zur Ausbildung unterschiedlicher Bindungsordnungen und damit zu Unterschieden in den Bindungslängen führen sollte. Im Falle von $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ sind jedoch alle In-In-Abstände gleich lang, so dass zu vermuten ist, dass in diesem Fall die Bindungsordnung 1.25 beträgt und jedes Indiumatom eine Ladungen von -2.5 besitzt.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion der ab initio Rechnungen

Sowohl die Gesamt- und die partiellen Zustandsdichten von $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ (Abb. 5.7), als auch die zugehörige Bandstruktur (Abb. 5.8) unterscheiden sich deutlich von denen der Verbindung $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ (s. Abschnitt 5.1.2). Auffälliges Merkmal ist, dass hier im Gegensatz zu $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ die d-Zustände des Erdmetalls bei -14.0 eV und damit unterhalb der Stickstoff-2s-Zustände bei -12.0 eV liegen. Außerdem sind die Indium-4d-Zustände energetisch schmäler als die Thallium-5d-

Zustände. Im Bereich von -7.0 eV bis -3.5 eV finden sich dann die sehr breiten 5s-Zustände des Indiums. Daran schließen nach oben hin die Stickstoff-2p- und direkt unter der Fermikante die Indium-5p-Zustände an. In diesem Bereich von -3.5 eV bis zur Fermikante ist auch ein geringer Anteil an unterschiedlichen Calciumzuständen (4s,4p,3d) zu beobachten. Aus der Breite der Indium-5s-Zustände lässt sich schließen, dass diese zusammen mit den Indium-5p-Orbitalen die Bindung zwischen den Indiumatomen der Zick-Zack-Kette ausbilden und die 4d-Orbitale keinen Anteil daran haben.

Dieses Bild der Bindungsverhältnisse wird durch die Untersuchung der partiellen Elektronendichten, die in Abbildung 5.9 wiedergegeben sind, gestützt. Die partielle Valenzelektronendichte des Bereiches unterhalb -9.0 eV (Abb. 5.9 rechts) zeigt eine klar getrennte kugelförmige Elektronendichte um Indium (4d-Orbitale) und Stickstoff (2s-Zustände). Zwischen den Indiumatomen geht die Dichte auf Null zurück, die 4d-Zustände leisten also keinen Beitrag zur Bindung. Anders die Indium-5s-Orbitale, die in der Zustandsdichte zwischen -9.0 eV und -3.5 eV liegen und deren zugehörige partielle Elektronendichte in Abbildung 5.9 (Mitte) gezeigt ist. Deutlich ist die große Überlappung und der Sattelpunkt zwischen den Indiumatomen einer Kette zu erkennen. Anhand der zwei Schnittebenen ist außerdem zu erkennen, dass sich die s-Elektronendichte im Gegensatz zur d-Elektronendichte (Abb. 5.9, rechts) im Raum stark ausdehnt und selbst zwischen den Indiumatomen unterschiedlicher Ketten nicht vollständig auf Null zurück geht. Die partielle Valenzelektronendichte im Bereich zwischen -3.5 eV und 0.0 eV schließlich ist in Abbildung 5.9 (links) dargestellt. Dieser Bereich umfasst, wie aus der Zustandsdichte (Abb. 5.7) hervorgeht, die Stickstoff-2p-, Indium-5p- und Calciumzustände. Die Indium-5p-Elektronen (obere Schnittebene) sind diffus im Raum verteilt und tragen zur In-In-Bindung bei, besitzen jedoch keinen ausgeprägten Sattelpunkt zwischen den Indiumatomen einer Kette. Die Calciumzustände, in denen sich nur wenige Elektronen befinden, zeigen eine starke Ausrichtung auf die benachbarten Stickstoffatome hin. Ebenso weicht die Elektronendichte der Stickstoff-2p-Orbitale deutlich von der Kugelsymmetrie mit bevorzugter Orientierung in Richtung der benachbarten Calciumatome ab. Die Bindung zwischen den Stickstoff- und Calciumatomen ist also nicht als rein ionisch anzusehen, sondern besitzt ähnlich der Ca-N-Wechselwirkung in $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ einen, wenn auch geringen, kovalenten Anteil.

Wie bereits erwähnt, ergibt sich aus der formalen Betrachtung von $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ gemäß dem Zintl-Konzept die Beschreibung $(\text{Ca}_4\text{N})^{5+}[\text{In}^{3-}]_2$, d. h. es besteht ein Mangel von einem Elektron, der zu einer Reduzierung der Ladung am Indiumatom führt. Dieser Befund wird durch das Ergebnis der Mullikenanalyse bestätigt, die als Ladungen $(\text{Ca}_4\text{N})^{2.5+}$ und $\text{In}^{1.25-}$ ergibt. Die Integration der Valenzelektronendichte führt zu $(\text{Ca}_4\text{N})^{5+}[\text{In}^{2.5-}]_2$ und entspricht damit den formalen Ladungen.

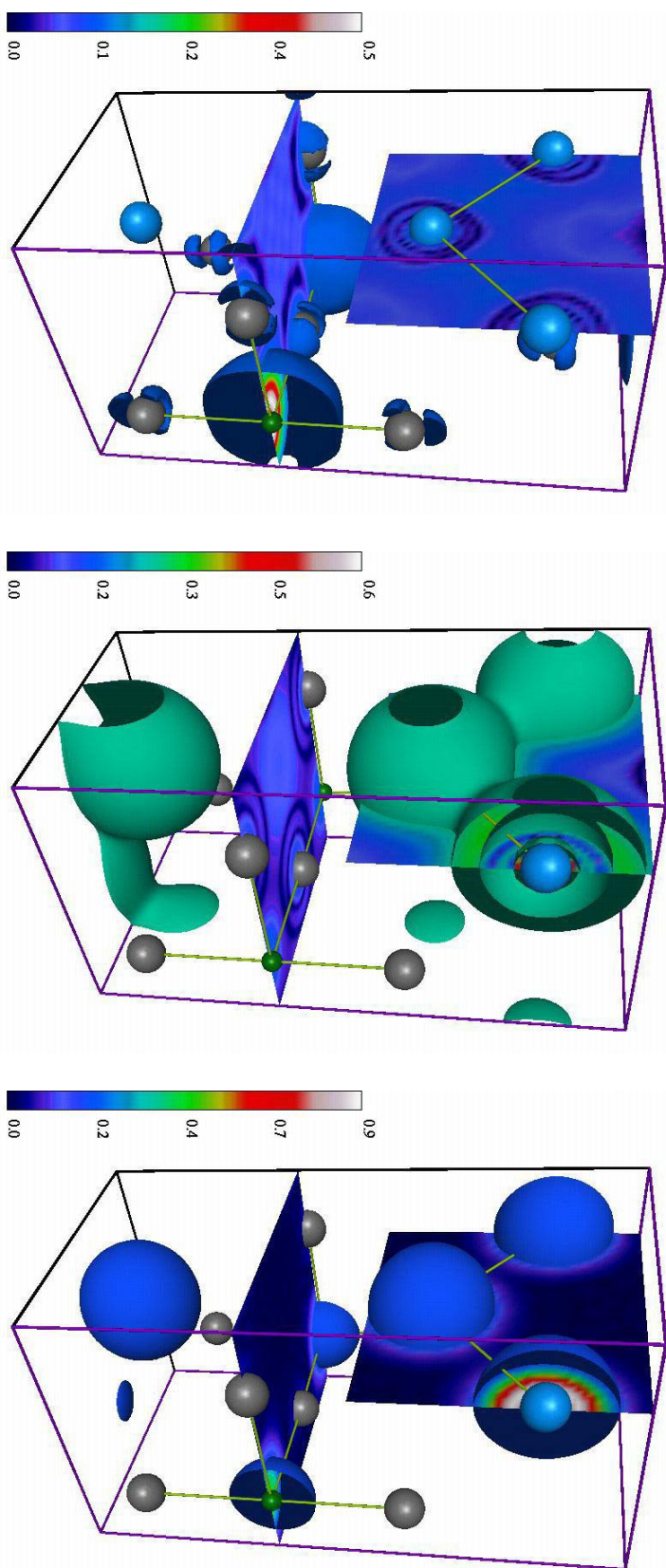


Abb. 5.9: Partielle Valenzelektronendichten in $(\text{Ca}_4\text{N})\text{In}_2$ für die Energiebereiche 0.0 eV bis -3.5 eV (links, $\rho = 0.13$ a.u.), -3.5 eV bis -9.0 eV (Mitte, $\rho = 0.27$ a.u.) und unterhalb -9.0 eV (rechts, $\rho = 0.20$ a.u.). Es ist nur ein Ausschnitt aus der Elementarzelle aus Abb. 5.6 dargestellt (Atome: Ca grau, N grün, In blau).

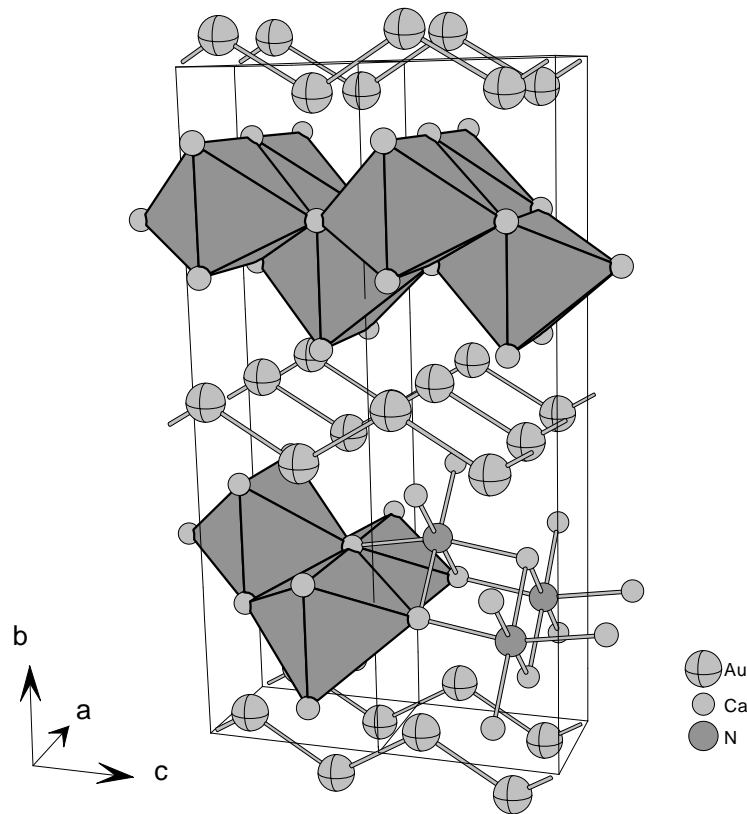


Abb. 5.10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ [9], die Ca_6N -Oktaeder sind in Kugel-Stab- und Polyeder-Darstellung wiedergegeben.

5.3 $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$

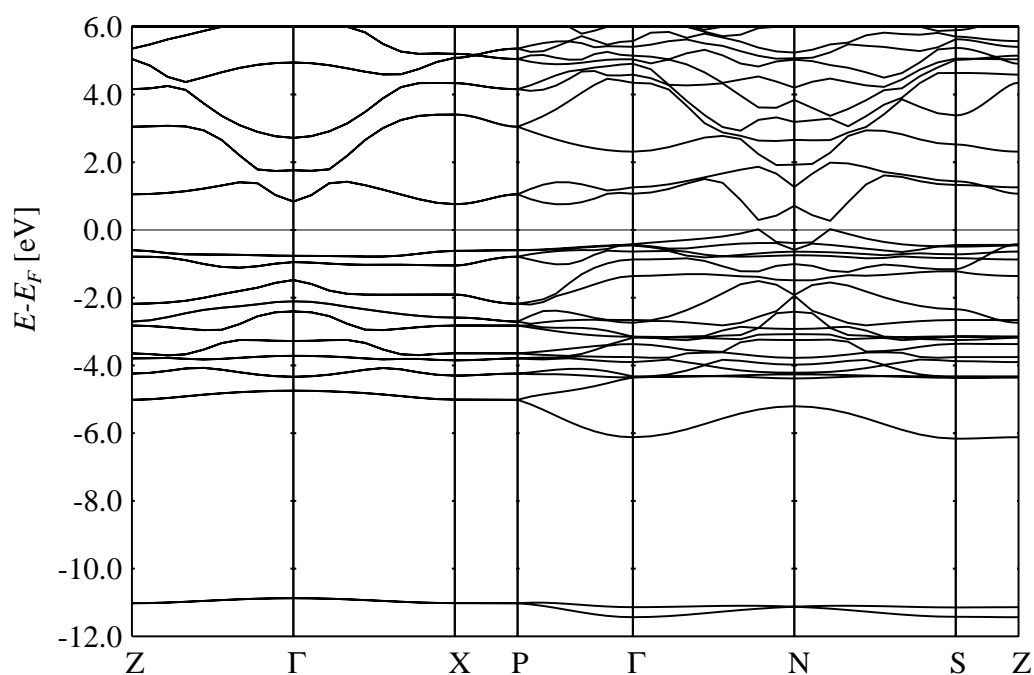
5.3.1 Struktur

$(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ [9] (Abb. 5.10, Tab. 5.3) ist eine Hochdruckverbindung, deren Struktur sich analog $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ beschreiben lässt, als alternierende Abfolge von Schichten parallel zueinander liegender, unendlicher Au-Au-Zick-Zack-Ketten und Einfachschichten aus (Ca_6N) -Oktaedern, deren Spitzen im Falle von $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ jedoch nicht in Richtung der benachbarten Kettensegmente ausgerichtet sind. Die Oktaeder sind außerdem über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, so dass eine gewellte Oktaederschicht entsteht. Die Ketten sind so angeordnet, dass sie in allen Lagen die selbe Laufrichtung (parallel zur c -Achse) aufweisen und lediglich in Richtung $[\frac{1}{2} 0 0]$ gegeneinander verschoben sind. Der Abstand der Goldatome innerhalb einer Kette liegt bei 285.7 pm und ist damit nur geringfügig kürzer als

Tab. 5.3: Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$. [9]

Kristallsystem	orthorhombisch				
Raumgruppe	C m c m (Nr. 63)				
Gitterkonstanten [pm]	a	358.14(0)			
	b	1 806.42(2)			
	c	491.91(0)			
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	318.24(1)				
Summenformel	(Ca ₂ N)[Au]				
Z	4				

Atom	Lage	x	y	z	K
Au1	(4c)	0.0	0.040 26(6)	1/4	1.0
Ca1	(4c)	0.0	0.397 67(9)	1/4	1.0
Ca2	(4c)	0.0	0.214 99(8)	1/4	1.0
N1	(4c)	0.0	0.806 63(4)	1/4	1.0

**Abb. 5.11:** Bandstruktur von $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$.

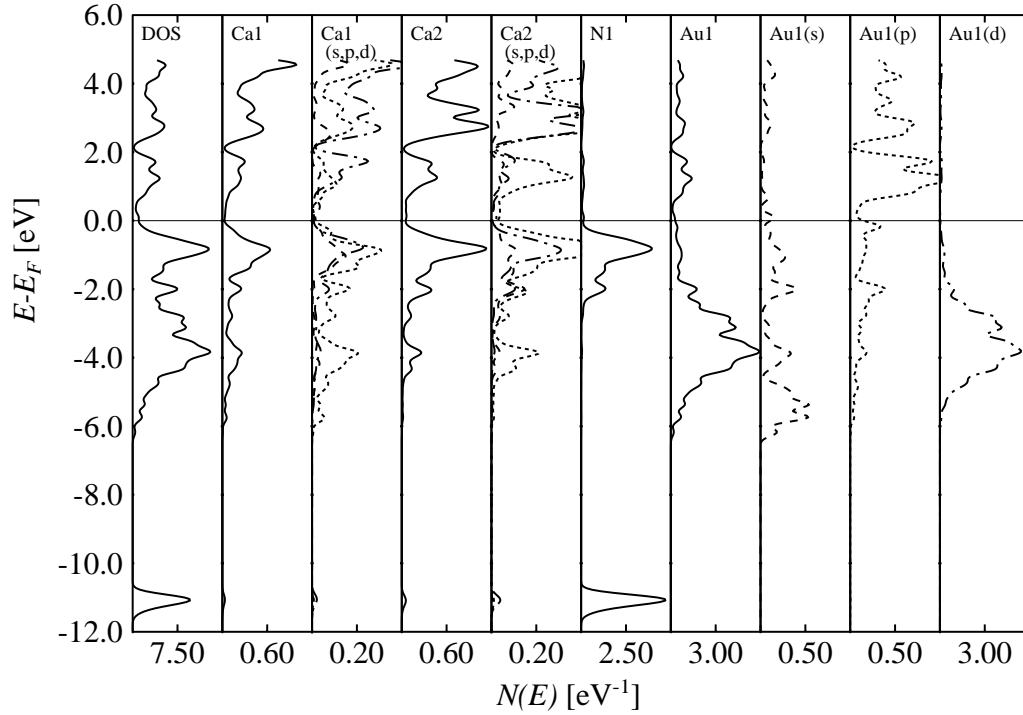


Abb. 5.12: Gesamtzustandsdichte (DOS) und partielle Zustandsdichten von (Ca₂N)Au. (Energie relativ zur Fermienergie E_F , Linienzuordnung s. Abschnitt 2.3)

im Elemente mit 288.4 pm. Der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Ketten beträgt 358.1 pm.

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion der ab initio Rechnungen

Im Gegensatz zu den beiden Erdmetallen Indium und Thallium, deren abgeschlossene d-Schale energetisch deutlich tiefer als die Zustände der Valenzelektronen liegen und damit nicht an der Bindung beteiligt sind, liegen bei Gold die 5d-Zustände näher an denen der 6s-Elektronen und damit deutlich höher als bei den Erdmetallen, wodurch sie sich leichter an Bindungen beteiligen können. Dies ist auch beim untersuchten Nitrid (Ca₂N)Au der Fall. In der Bandstruktur (Abb. 5.11) und den Zustandsdichten (Abb. 5.12) liegen bei -11.0 eV lediglich die Stickstoff-2s-Zustände – der geringe Anteil an Calcium-Zuständen kann vernachlässigt werden. Diese Elektronen nehmen, wie in Abbildung 5.13 (rechts) zu sehen ist, klar abgegrenzte, kugelsymmetrische Bereiche um die Stickstoffatome ein.

Ab -7.0 eV beginnt ein Energiebereich, der weitgehend von Gold-Zuständen

dominiert wird, aber auch Beimischungen von Calcium-Orbitalen enthält und sich bis ca. -2.5 eV erstreckt. Das untere Ende dieses Bereichs dominieren die Gold-6s-Zustände, darüber die Gold-5d-Orbitale mit einem Maximum bei -4.0 eV. Die Breite der Gold-5d-Zustände deutet auf eine Beteiligung dieser Zustände an der Bindung hin. In der Abbildung der zu diesem Energiefenster gehörenden partiellen Elektronendichte (Abb. 5.13, Mitte) ist deutlich die Dominanz der für die Bindung in den Zick-Zack-Ketten verantwortlichen Goldzustände erkennbar, wodurch die Beteiligung der 5d-Orbitale an der Bindung zwischen den Goldatomen bestätigt wird. Der Sattelpunkt zwischen den Goldatomen liegt auf einem Niveau von $40 \cdot 10^{-3}(-e)/a_0^3$.

Oberhalb -2.5 eV finden sich hauptsächlich Stickstoff-2p-Zustände, Calcium-(4s,4p,3d)-Zustände und Teile der Gold-6s- und Gold-6p-Orbitale. Diese Vielzahl an Zuständen lässt natürlich, wie in Abbildung 5.13 (links) zu sehen ist, ein komplexeres Bild der partiellen Elektronendichte entstehen. Die Elektronendichte der Stickstoff-2p-Orbitale, die energetisch höher liegen als in $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ und $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$, besitzt den größten Anteil und weicht, dicht an den Stickstoffatomen lokalisiert, sichtbar von der Kugelsymmetrie ab. Auch die Calciumatome besitzen im Vergleich zu denen der beiden anderen Calcium-Nitride eine deutlich größere Valenzelektronendichte. D. h. der kovalente Anteil in der Bindung zwischen Calcium und Stickstoff ist in $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ deutlich stärker ausgeprägt als in den zuvor beschriebenen Verbindungen $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$. Die Elektronendichte der Gold-6s- und -6p-Orbitale ist vorwiegend auf benachbarte Stickstoffatome gerichtet und bildet erst auf einem sehr niedrigen Niveau von $3 \cdot 10^{-3}(-e)/a_0^3$ einen Sattelpunkt zu benachbarten Goldatomen aus. Sie sind also nur zu einem geringen Anteil an der Gold-Gold-Bindung beteiligt.

Die formale Beschreibung von $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ als $(\text{Ca}_2\text{N})^+\text{Au}^-$ wird vom Ergebnis der Mullikenanalyse mit $(\text{Ca}_2\text{N})^{0.88+}\text{Au}^{0.88-}$ bestätigt. Da die Gold-5d-Orbitale vollständig gefüllt sind, ist $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ also eine Verbindung mit d^{10} - d^{10} -Bindungen zwischen den Goldatomen der Kettenanionen.

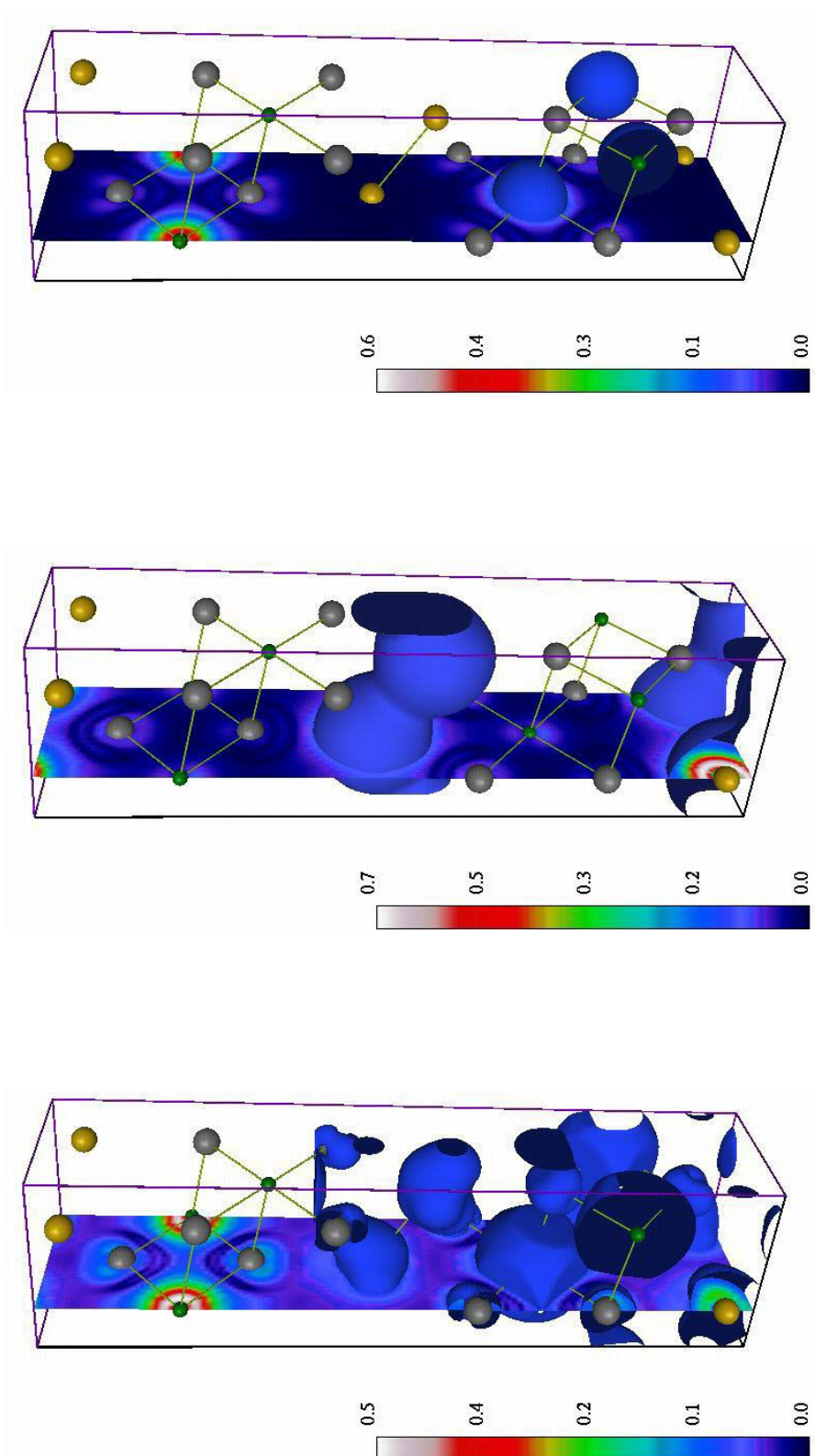


Abb. 5.13: Partielle Valenzelektronendichten in $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ für die Energiebereiche 0.0 eV bis -2.5 eV (links, $\rho = 0.10$ a.u.), -8.0 eV bis -0.12 a.u. (Mitte, $\rho = 0.12$ a.u.) und unterhalb -8.0 eV (rechts, $\rho = 0.12$ a.u.). Die Darstellung zeigt die gesamte Elementarzelle (Atome: Ca grau, N grün, Au gelb).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ab initio Bandstrukturenmethoden stellen eine wichtige Ergänzung zu den etablierten experimentellen Methoden bei der Behandlung komplexer struktureller Probleme dar und bieten die Möglichkeit, die komplexen chemischen Bindungsverhältnisse im Übergangsbereich zwischen ionischer, kovalenter und metallischer Bindung zu verstehen.

In dieser Arbeit wurden Fragen in Systemen mit sehr großen Elementarzellen theoretisch untersucht. Hierfür musste ein Rechenprogramm verwendet werden, das einerseits zur Reduzierung der Rechenzeit mit minimalem Basissatz auskommt, andererseits die erforderliche Genauigkeit der theoretisch berechneten Ergebnisse aufweist. Hierfür bot sich das neue NFP-Programm [25–27] an.

Zur Realisierung der vorgestellten Untersuchungen wurde das Programm um wichtige Punkte erweitert. So wurde die Berechnung partieller Zustandsdichten, dreidimensionaler Elektronendichten und partieller Elektronendichten in das Programm implementiert und getestet. Darüber hinaus war die Erweiterung von NFP um die Möglichkeit der Berechnung elektrischer Feldgradienten ein zentrales Projekt der Arbeit.

Mit dem so erweiterten NFP-Programm wurden folgende Probleme untersucht:

- die Fehlordnung in den isotypen Verbindungen $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Ag}$)
- die möglichen Positionen der Dotierung mit Europium im blauen Fluoreszenzleuchtstoff (BAM) und deren thermodynamische Stabilität
- die chemische Bindung in den metallreichen Nitriden $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$, $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ und $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$

In den Kristallstrukturen der vier isotypen Verbindungen mit der Summenformel $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ [4] und Ag [5]) sind Kanäle enthalten. Aus den röntgenographischen Daten konnten auf Grund diffuser Anteile die Positionen der Atome in den Kanälen nicht exakt bestimmt werden. Darüber hinaus konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die Kanäle lediglich mit Metallatomen besetzt sind oder ob zusätzliche Stickstoffatome enthalten sind. Ziel der quantenmechanischen Rechnungen war ein besseres Verständnis der Fehlordnung.

Die Ergebnisse der Rechnungen favorisieren im Falle der Indiumverbindung das Modell einer Metall-Stickstoff-Kette in den Kanälen. Die Röntgenstrukturanalyse spricht jedoch eher für eine reine Metall-Metall-Kette. Im Falle der Galliumverbindung kann keines der beiden untersuchten Modelle von den Bandstrukturrechnungen bestätigt oder widerlegt werden. Darüber hinaus zeigen die Rechnungen, dass Kräfte auf den Calcium- und Stickstoffatomen liegen, die darauf hinweisen, dass sich die gesamte Struktur nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, also ein Fehler im Strukturmodell vorliegen könnte.

Die starken Unterschiede zwischen Theorie und Experiment motivierten eigene kristallographische Untersuchungen. Es wurden mehrere Kristalle im System $(\text{Ca}_7\text{N}_4)\text{In}_x$ synthetisiert und röntgenographisch untersucht. An sämtlichen Kristallen konnte eine systematische Verzwillingung und eine Verdreifachung der kurzen Achse beobachtet werden. Eine Neubestimmung der Struktur aus Einkristalldaten ist noch nicht gelungen, die Analyse der Daten zeigt jedoch, dass das System eine monokline Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 1677.8$ pm, $b = 363.2$ pm, $c = 1682.5$ pm, $\beta = 91.84^\circ$ besitzt. Eine komplette Strukturlösung wird auch dadurch erschwert, dass neben der Verzwillingung auch noch eine Modulation und diffuse Streubeiträge berücksichtigt werden müssen.

Ebenfalls mit der Frage nach der Kristallstruktur befassen sich die Untersuchungen zu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, einem europiumdotierten Barium-Magnesium-Aluminat (BAM), das als blauer Leuchtstoff in Fluoreszenzlampen Anwendung findet. Die Struktur des Aluminats ist durch Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente [62–66] sehr genau bekannt. Beugungsmethoden können auf Grund ihres statistischen Charakters jedoch nur sehr begrenzt Aussagen über Dotierungen machen. Hier treten Methoden in den Vordergrund die wie z.B. die Mößbauer-Spektroskopie oder NMR Informationen über die lokale Umgebung eines Messkerns liefern können. Der aus der Quadrupolkopplungskonstante berechnete elektrische Feldgradient ist eine Messgröße, die sehr stark von der lokalen Umgebung des Messkerns abhängt.

Um diese Untersuchungen durchführen zu können, musste zunächst die Berechnung des elektrischen Feldgradienten in das NFP-Programm implementiert und getestet werden. Als kleines, gut untersuchtes System wurde Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ausgewählt. Es wurden Kriterien erarbeitet, anhand derer die Wahl der Muffin-Tin-Radien und des Basissatzes zuverlässig möglich ist. Bei der Wahl des Basissatzes hat sich eine an das freie Atom angepasste single- κ Basis bewährt, die MT-Radien können anhand der Elektronendichteverteilung optimal gewählt werden. Die Güte der berechneten elektrischen Feldgradienten entspricht sowohl für Aluminium als auch für Sauerstoff den Ergebnissen wesentlich aufwendigerer LAPW-Rechnungen [61], die Abweichung vom experimentellen Wert beträgt für alle Werte unter 10 %.

In einem weiteren Schritt wurde die Übertragbarkeit der an Korund gewonne-

nen Erkenntnisse auf andere Systeme geprüft. So wurden für die metallischen Elemente Indium und Cadmium, die Oxide Beryllium- und Zinkoxid und die drei Nickelverbindungen BaNiO_2 , BaNiO_3 und CaNiN [39, 73] die elektrischen Feldgradienten an unterschiedlichen Messkernen berechnet und mit Werten experimenteller Bestimmungen verglichen. Mit Ausnahme von Cadmium liegt die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Feldgradient unter 10 %.

Nach Abschluss dieser Vorarbeiten konnte das Programm auf das Problem der Dotierungspositionen von Europium in BAM angewendet werden. Die zur Klärung dieser Frage durchgeführten ^{151}Eu -Mößbauer-Messungen [6] liefern drei unterschiedliche Kopplungskonstanten, die auf mindestens drei unterschiedliche Positionen von Europium hindeuten. Für unterschiedliche, in der Literatur diskutierte Dotierungspositionen („mid Oxygen“-, anti-Beevers-Ross- und Beevers-Ross-Position) wurden die elektrischen Feldgradienten berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen, wodurch eine eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Positionen der Dotierung mit Europium in BAM vorgenommen werden kann. Der Vergleich der für die einzelnen Positionen berechneten Gesamtenergien zeigt, dass der Einbau von Europium auf der anti-Beevers-Ross-Position zur thermodynamisch stabilsten Struktur führt und der direkte Austausch von Barium gegen Europium – Einbau auf der Beevers-Ross-Position – energetisch ungünstiger ist.

Der dritte Themenkomplex dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Frage nach der chemischen Bindung in den metallreichen Nitriden $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ [4], $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ [8] und $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ [9]. Allen drei Verbindungen ist das Vorliegen von $^1_\infty[\text{M}]$ -Zick-Zack-Ketten ($\text{M} = \text{Tl}, \text{In}, \text{Au}$) gemeinsam. Durch Analyse von Zustandsdichten, Elektronendichten und partiellen Elektronendichten konnte ein detailliertes Bild der chemischen Bindung dieser drei Nitride erhalten werden.

Für $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ ergibt sich bei formaler Betrachtung nach dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept die Formel: $(\text{Ca}_7\text{N}_2)^{8+}[\text{Tl}^{3-}]_2\text{Tl}^{5-}$, es besteht also ein Elektronenmangel von drei Elektronen pro Formeleinheit. Sowohl die Mulliken-, als auch die Bader-Analyse liefern für die Thalliumatome die Ladungen: $[\text{Tl}^{2.35-}]_2$ und $\text{Tl}^{3.3-}$. Die Ladung ist an beiden Thalliumatomen gegenüber der formalen Betrachtung reduziert. Für die Atome der Zick-Zack-Kette bedeutet dies eine Erhöhung der Bindungsordnung auf 2×1.3 . Die partiellen Elektronendichten zeigen, dass das isolierte Thalliumatom eine metallische Bindung zu seiner Umgebung ausbildet, weshalb eine Beschreibung als reines Zintl-Ion nicht sinnvoll ist.

Auch für $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ ergibt sich nach dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept mit $(\text{Ca}_4\text{N})^{5+}[\text{In}^{3-}]_2$ ein Elektronenmangel von einem Elektron. Die quantenmechanischen Rechnungen liefern für Indium eine reduzierte Ladung von $[\text{In}^{2.5-}]_2$, die eine Erhöhung der Bindungsordnung auf 2×1.25 bedeuten.

Die Bindung innerhalb der $^1_\infty[\text{M}]$ -Zick-Zack-Ketten in $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ unterscheidet

sich deutlich von der entsprechenden Bindung in den beiden anderen Nitriden. Während im Falle von $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$ und $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ die d-Zustände der Erdmetalle sehr tief liegen und nicht an der Bindung beteiligt sind, spielen die Gold-5d-Orbitale bei der Bindung zwischen den Goldatomen eine entscheidende Rolle. $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ ist also eine Verbindung mit d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen.

Die in den drei Nitridometallaten $(\text{Ca}_7\text{N}_2)[\text{Tl}]_2\text{Tl}$, $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}]_2$ und $(\text{Ca}_2\text{N})\text{Au}$ gefundenen Bindungsverhältnisse sind sehr komplex und umfassen ionische, kovalente und metallische Bindungen. Besonders die partiellen Elektronendichteverteilungen, also die Abbildung der Elektronendichte für einzelne Energiebereiche, stellen ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung der chemischen Bindung dar, da sie deutlich mehr Informationen enthalten als die Zustandsdichten und die Gesamtelektronendichte. Im Zusammenhang mit der Analyse von Bindungsverhältnissen spielt die Elektronen-Lokalisations-Funktion (ELF) [94–108] in den letzten Jahren eine zunehmende Rolle. Zukünftig sollte deshalb auch die Berechnung der ELF in das NFP-Programm implementiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue, Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Sitzungsberichte der (Kgl.) Bayerische Akademie der Wissenschaften* Seiten 303–22 (1912).
- [2] J.M. Bijvoet, W.G. Burgers und G. Hägg (Hg.), *Early Papers on Diffraction of X-Rays by Crystals*, Band I (International Union of Crystallography, 1969).
- [3] J.M. Bijvoet, W.G. Burgers und G. Hägg (Hg.), *Early Papers on Diffraction of X-Rays by Crystals*, Band II (International Union of Crystallography, 1972).
- [4] M. Ludwig, *Zwischen ionischer, kovalenter und metallischer Bindung: Nitridometallate der Erdmetalle*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1998).
- [5] J. Jäger, *Nitride und Nitridverbindungen in den Systemen Li-(Ca, Sr, Ba)-(Cu, Ag, Au)-N*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1995).
- [6] P. Boolchand, K.C. Mishra, M. Raukas, M. Stephan, P.C. Schmidt, Investigation of Europium Site Occupancy in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ Phosphor by ^{151}Eu Mössbauer Measurement. *APS-Spring Meeting, März 2000* (<http://www.aps.org/meet/MAR00/baps/abs/S5780005.html>)
- [7] M. Stephan, P.C. Schmidt, K.C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, P. Boolchand, Investigations of Nuclear Quadrupole Interaction in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$. *Z. Phys. Chem.*, im Druck (2001).
- [8] G. Cordier und S. Rönninger, Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Ca}_4\text{In}_2\text{N}$ und $\text{Sr}_4\text{In}_2\text{N}$. *Z. Naturforsch.* **42b**, 825–27 (1987).
- [9] P.F. Henry und M.T. Weller, Ca_2AuN : ein Nitrid mit unendlichen Zick-Zack-Ketten aus Goldatomen. *Angew. Chem.* **110**(20), 3040–41 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**(20), 2855–57 (1998).
- [10] M. Born und J.R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Physik* **84**, 457–84 (1927).

- [11] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89–111 (1928).
- [12] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [13] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [14] P.C. Hohenberg und W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **136**, 864–71 (1964).
- [15] W. Kohn und L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects. *Phys. Rev. A* **140**, 1133–38 (1965).
- [16] O.K. Anderson, Linear Methodes in Band Theory. *Phys. Rev. B* **12**(8), 3060–83 (1975).
- [17] K. Schwarz und P. Blaha. *Z. Naturforsch.* **47a**, 197 (1991).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz und P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **37**(6), 2792 (1988).
- [19] H.L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1984).
- [20] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, R.W. Tank, C. Arcangeli, O. Jepsen und G. Krier, Develpoing the MTO Formalism, in Dreyssé [21], Seiten 3–84.
- [21] H. Dreyssé (Hg.), *Electronic Structure and Physical Properties of Solids - The Use of the LMTO Method*, Band 535 von *Lecture Notes in Physics* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000).
- [22] A.R. Williams und J. Kübler, Cohesive Properties of Metallic Compounds: Augmented-Spherical-Wave Calculations. *Phys. Rev. B* **19**(12), 6094–6118 (1979).
- [23] V. Eyert, *Entwicklung und Implementation eines Full-Potential-ASW-Verfahrens*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1991).
- [24] J. Kollár, L. Vitos und H.L. Skriver, From ASA Towards the Full Potential, in Dreyssé [21], Seiten 85–113.
- [25] M. Methfessel, *NFP Manual*, Institut für Halbleiterphysik, Frankfurt (Oder) (1997).
- [26] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs und P.C. Schmidt, Nonsingular Hankel Functions as a New Basis for Electronic Structure Calculations. *J. Math. Phys.* **39**(6), 1–33 (1998).

- [27] M. Methfessel, M. van Schilfgaarde und R.A. Casali, A Full-Potential LM-TO Methode Based on Smooth Hankel Functions, in Dreyssé [21], Seiten 114–147.
- [28] M. Methfessel, Elastic Constants and Phonon Frequencies of Si Calculated by a Fast Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital Method. *Phys. Rev. B* **38**(2), 1537–40 (1988).
- [29] R.E. Christoffersen und K.A. Baker, Electron Population Analysis. Gross Atomic Charges in Molecules. *Chem. Phys. Letter* **8**, 1 (1971).
- [30] Sr. Jeanne, Calculating the Electric Field Gradient, Schriftliche Mitteilung (1999).
- [31] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt-Saunders, Philadelphia, 1976).
- [32] E. Bott, *Non-Singular Hankel Functions as a New Basis for Band-Structure Calculations*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (1997).
- [33] E.R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse* (Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1987).
- [34] M. Berndt, ICSD / Retrieve 2.01, Gmelin Institut / FIZ Karlsruhe (1997).
- [35] M. Ruck, Bi_{5,6}Ni₅I: Eine partiell oxidierte intermetallische Phase mit Kanalstruktur. *Z. anorg. allg. Chem.* **621**, 2034–42 (1995).
- [36] I.D. Brown, B.D. Cutforth, C.G. Davies, R.J. Gillespie, P.R. Ireland und J.E. Vekris, Alchemists' Gold, Hg_{2.86}AsF₆; An X-Ray Crystallographic Study of a Novel Disordered Mercury Compound Containing Metallically Bonded Infinite Cations. *Can. J. Chem.* **52**, 791–93 (1974), erste Veröffentlichung.
- [37] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel und D.T. Qui, The Structure of K_{1.33}Mn₈O₁₆ and Cation Ordering in Hollandite-Type Structures. *Acta Cryst.* **B42**, 162–67 (1986).
- [38] T.P. Das und P.C. Schmidt, Current Status of Theory of Nuclear Quadrupole Interaction in Metallic Systems. *Z. Naturforsch.* **41a**, 47–77 (1986).
- [39] B. Hannebauer, P.C. Schmidt, R. Kniep, N. Jansen, D. Walcher, P. Gütllich, R. Gottschall, R. Schöllhorn und M. Methfessel, Ab-initio Band Structure Calculations and ⁶¹Ni-Mössbauer Studies of BaNiO₂, BaNiO₃ and CaNiN. *Z. Naturforsch.* **51a**, 515–26 (1996).

- [40] H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, P. Blaha und K. Schwarz, Electric-Field-Gradient Calculations Using the Projector Augmented Wave Methode. *Phys. Rev. B* **57**(23), 14690–97 (1998).
- [41] F. Hagelberg, T.P. Das und K.G. Weil, Electric field Gradients for Small Antimony Based Zintl Clusters from Hartree-Fock Investigations. *Z. Naturforsch.* **51a**, 557–59 (1996).
- [42] D. Adams, *The Hitchhiker's Guide to the Galaxy* (Harmony Books, 1998).
- [43] K. Schwarz, H. Ripplinger und P. Blaha, Electric Field Gradient Calculations of Various Borides. *Z. Naturforsch.* **51a**, 527–33 (1996).
- [44] R.A. Casali, M.A. Caravaca und C.O. Rodriguez, Local Relaxations and Electric-Field Gradient at the Cd Site in Heavily Doped Si:Cd. *Phys. Rev. B* **54**(23), 16701–705 (1996).
- [45] M.A. Caravaca, R.A. Casali und C.O. Rodriguez, First-Principles Study of Electric-Field Gradients at the Cd Site for Neutral Hydrogen-Cadmium Complexes in Crystalline Silicon. *Phys. Rev. B* **57**(23), 14580–583 (1998).
- [46] M. Dietrich, J. Kortus, W. Cordts und S. Unterricker, Electric Field Gradients in Wurzite-Type Semiconductors. *Phys. Status Solidi B* **207**(1), 13–17 (1998).
- [47] R.V. Pound. *Phys. Rev.* **79**, 685 (1950).
- [48] J.E. Rodgers, R. Roy und T.P. Das. *Phys. Rev. A* **14**, 543 (1976).
- [49] A.H. Silver, T. Kushida und J. Lambe, Nuclear Magnetic Dipole Coupling in Al_2O_3 . *Phys. Rev.* **125**(4), 1147–49 (1962).
- [50] X. Shangda, G. Changxin, L. Libin und D.E. Ellis, Electronic Structure of Alumina and Ruby. *Phys. Rev. B* **35**(14), 7671–79 (1987).
- [51] I.P. Batra. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 5399 (1982).
- [52] I.P. Batra und S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **28**, 982 (1983).
- [53] R.A. Evarestov, A.N. Ermoshkin und V.A. Lovchikov, The Energy Band Structure of Corundum. *Phys. Status Solidi B* **99**, 387–96 (1980).
- [54] J.A. Tossell. *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 1273 (1975).
- [55] A. Balzarotti, F. Antonangeli, R. Girlanda und G. Martino, Electronic Energy Levels of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from L-Edge Photoabsorption of Aluminum and Small-Cluster CNDO Calculations. *Phys. Rev. B* **29**(10), 5903–08 (1984).

- [56] L. Salasco, R. Dovesi, R. Orlando, M. Causa und V.R. Saunders, A Periodic Ab Initio Extended Basis Set Study of $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Molecular Phys.* **72**(2), 267–77 (1991).
- [57] J. Lewis, D. Schwarzenbach und H.D. Flack, Electric Field Gradient and Charge Density in Corundum, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst.* **A38**, 733–739 (1982).
- [58] A.S. Brown und M.A. Spackman, Ab Initio Cluster Calculations of the Electron Density and Electric Field Gradient in Corundum. *J. Phys. Chem.* **96**, 9200–204 (1992).
- [59] S. Nagel, Cluster Calculation of Electronic Structure and Quadrupole Interaction in $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 3673–85 (1985).
- [60] S. Hafner und M. Raymond, Self-Consistent Ionic Potentials, Fields, and Field Gradients at the Lattice Sites of Corundum. *J. Chem. Phys.* **49**(8), 3570–79 (1968).
- [61] B. Mayer, LAPW Rechnungen zum Feldgradient in Korund mit WIEN95, persönliche Mitteilung (2000).
- [62] S.R. Jansen, *Alkaline-Earth Aluminium Oxynitrides with the β -alumina or the Magnetoplumbite Type Structure*, Dissertation, Technische Universität Eindhoven (1998).
- [63] M. Göbbels, S. Kimura und E. Woermann, The Aluminium-Rich Part of the System $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (I: Phase Relationships). *J. Solid State Chem.* **136**, 253–57 (1998).
- [64] N. Iyi, M. Göbbels und S. Kimura, The Aluminium-Rich Part of the System $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (II: Crystal Structure of the β -Alumina-Related Compound, $\text{Ba}_2\text{Mg}_6\text{Al}_{28}\text{O}_{50}$). *J. Solid State Chem.* **136**, 258–62 (1998).
- [65] J.O. Thomas, M. Aldén, G.J. McIntyre und G.C. Farrington, Short-Range-Ordering in the Ba^{2+} Ion Distribution in $\text{Ba}^{2+}\beta''$ -Alumina at 295 K. *Acta Cryst.* **B40**, 208–213 (1984).
- [66] W. Carrillo-Cabrera, J.O. Thomas und G.C. Farrington. *Solid State Ionics* **18**, 19645 (1986).
- [67] H.D. Flack und C. van der Leun. *Nucl. Phys. A* **214**, 1–625 (1973).
- [68] F. Ajzenberg-Selove. *Nucl. Phys. A* **281**, 1–148 (1977).
- [69] T. Arakawa und M.W. Williams. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 735 (1968).

- [70] W. Kohn. *Phys. Rev. B* **33**, 4331 (1986).
- [71] P. Blaha, K. Schwarz und P. Herzig. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1192 (1985).
- [72] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek und R. Augustyn, WIEN95 Programmpaket, Technische Universität Wien (1995).
- [73] B. Hannebauer, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Elektronenstruktur von Nirtidometallaten und Oxometallaten*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1997).
- [74] G.J. Troup und J.A. Walter. *J. Nuclear Mater.* **14**, 272 (1964).
- [75] J.F. Hon. *Phys. Rev.* **124**, 1368 (1961).
- [76] C. Schäfer, W. Potzel, W. Adlassnig, P. Pötting, E. Ikonen und G.M. Kalvius. *Phys. Rev. B* **37**, 7247 (1988).
- [77] G. Denninger und D. Reiser. *Phys. Rev. B* **55**, 5073 (1997).
- [78] R. Leiberich, P.C. Schmidt, N. Sahoo und T.P. Das, Augmented Plane Wave Studys of Electronic Field Gradients in Non-Cubic Metals. *Z. Naturforsch.* **45a**, 368–74 (1990).
- [79] N. Iyi, z. Inoue und S. Kimura, The Crystal Structure and Cation Distribution of Highly Nonstoichiometric Magnesium-Doped Potassium β -Alumina. *J. Solid State Chem.* **61**, 236–44 (1986).
- [80] M. Bettman und C.R. Peters, The Crystal Structure of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ with Reference to $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ and Other Isotypal Compounds. *J. Phys. Chem.* **73**(6), 1774–80 (1969).
- [81] C.R. Ronda und B.M.J. Smets. *J. Electrochem. Soc.* **136**, 570 (1989).
- [82] A.L.N. Stevels. *J. Luminescence* **17**, 121 (1978).
- [83] R.L. Cohen, J.P. Remeika und K.W. West. *J. Phys.: Condens. Mater* **35**, 513 (1974).
- [84] Die Auswahl der Positionen erfolgte auf Vorschlag von K.C. Mishra (*OS-RAM SYLVANIA Inc., Beverly, MA*)
- [85] G. Guthohrlein, Bestimmung der Kernquadrupolmomente der beiden stabilen Europiumisotope aus dem Eu II-Spektren. *Z. Physik* **214**, 332 (1968).
- [86] R. Winkler, Hyperfeinstruktur-Anomalie und Quadrupolmoment von $^{151,153}\text{Eu}$. *Phys. Letters* **16**, 156 (1965).

- [87] H. Schäfer, B. Eisenmann und W. Müller, Zintell-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung. *Angew. Chem.* **85**(17), 742–60 (1973).
- [88] K. Wade. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- [89] J. Smith und D. Hansen. *Acta Cryst.* **B32**, 836–45 (1967).
- [90] J. Donohue, *The Structure of the Elements* (John Wiley & Sons, New York, Tokio, 1974).
- [91] E. Zintl und S. Neumayr, Über Legierungsphasen vom Typus NaPb_3 . *Z. Elektrochem.* **39**(2), 86–97 (1933).
- [92] R.F.W. Bader, P.L.A. Popelier und T.A. Keith, Die theoretische Definition einer funktionellen Gruppe und das Paradigma des Molekülorbitals. *Angew. Chem.* **106**, 647–59 (1994), *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 620–31 (1994).
- [93] H.E. Swanson und R.K. Fuyat. *National Bureau of Standards (U.S.), Circular* **539**, 3 (1954).
- [94] B. Silvi und A. Savin, Classification of Chemical Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. *Nature* **371**, 683–86 (1994).
- [95] A.D. Becke und K.E. Edgecombe, Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **92**(9), 5397–403 (1990).
- [96] A. Savin, H.-J. Flad, J. Flad, H. Preuß und H.G. von Schnering, Zur Bindung in Carbosilanen. *Angew. Chem.* **104**(2), 185–86 (1992); *Angew. Chem. Int. Ed.* **31**(2), 186–87 (1992).
- [97] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Anderson, H. Preuß und H.G. von Schnering, Die Elektronenlokalisierung in den Festkörperstrukturen der Elemente: die Diamantstruktur. *Angew. Chem.* **104**(2), 186–88 (1992); *Angew. Chem. Int. Ed.* **31**(2), 187–88 (1992).
- [98] U. Häußermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen und R. Nesper, Die Elektronenlokalisierung in aluminiumhaltigen intermetallischen Phasen. *Angew. Chem.* **106**(20), 2147–50 (1994); *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**(20), 2069–73 (1994).
- [99] U. Häußermann, S. Wengert und R. Nesper, Wirkungsbereiche in Kristallstrukturen am Beispiel aluminiumhaltiger intermetallischer Phase. *Angew. Chem.* **106**(20), 2150–54 (1994); *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**(20), 2073–76 (1994).

- [100] A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß und H.G. von Schnering, Ein neuer Blick auf die Elektronenlokalisierung. *Angew. Chem.* **103**(4), 421–24 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed.* **30**(4), 409–12 (1991).
- [101] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert und Th.F. Fässler, Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF. *Angew. Chem.* **109**, 1892–1918 (1997); *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1808–32 (1997).
- [102] Th.F. Fässler und A. Savin, Chemische Bindung anschaulich: die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion. *ChiuZ.* **31**(3), 110–120 (1997).
- [103] Y. Tal und R.F.W. Bader, Studies of the Energy Density Functional Approach. I. Kinetic Energy. *Int. J. Quant. Chem.* **12**, 153–68 (1978).
- [104] R.F.W. Bader, S. Johnson und T.-H. Tang, The Electron Pair. *J. Phys. Chem.* **100**, 15398–415 (1996).
- [105] C. Levit und J. Sarfatti, Are the Bader Laplacian and the Bohm Quantum Potential Equivalent ? *Chem. Phys. Letter* **281**, 157–60 (1997).
- [106] A.D. Becke, Hartree-Fock Exchange Energy of an Inhomogeneous Electron Gas. *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 1915–22 (1983).
- [107] Th.F. Fässler und C. Kronseder, NaSn₅ - eine intermetallische Phase mit Strukturmotiven des kovalent aufgebauten α - und des metallischen β -Zinns. *Angew. Chem.* **110**(11), 1641–44 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**(11), 1571–74 (1998).
- [108] O. Hochrein, Y. Grin und R. Kniep, Das Hexanitridodimanganat(IV) Li₆Ca₂[Mn₂N₆]: Herstellung, Kristallstruktur und chemische Bindung. *Angew. Chem.* **110**(11), 1667–70 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**(11), 1582–85 (1998).
- [109] H. Kirschner, K. Torkar und B.O. Kolbesen, Beiträge zum System BaO-NiO. *J. Solid State Chem.* **3**, 349–57 (1971).
- [110] J.J. Lander, The Crystal Structures of NiO · 3BaO, NiO · BaO and Intermediate Phases with Composition near Ba₂Ni₂O₅; with a Note on NiO. *Acta Cryst.* **4**, 148–56 (1951).
- [111] J. DiCarlo, I. Yazdi, A.J. Jacobson und A. Navrotsky, Preparation and Thermochemical Properties of BaNiO_{2+x}. *J. Solid State Chem.* **109**, 223–26 (1994).
- [112] Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada und M. Koizumi, The Crystal Structure of BaNiO₃. *Acta Cryst.* **B32**, 2464–66 (1976).

- [113] M.Y. Chern und F.J. DiSalvo, Synthesis, Structure, Electric and Magnetic Properties of CaNiN. *J. Solid State Chem.* **88**, 459–64 (1990).
- [114] G. Vidal-Valat, J.P. Vidal, K. Kurki-Suonio und R. Kurki-Suonio. *Acta Cryst.* **A43**, 540–50 (1987).
- [115] J. Albertsson, S.C. Abrahams und A. Kvivk. *Acta Cryst.* **B45**, 34–40 (1989).
- [116] H.E. Swanson, R.K. Fuyat und G.M. Agrinic. *National Bureau of Standards (U.S.), Circular* **359**, 3 (1954).
- [117] U. Häußermann, S.I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson und S. Lidin, Eine Erklärung für die eigentümliche Elementstruktur von Indium. *Angew. Chem.* **111**(13/14), 2155–59 (1999); *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**(13/14), 2017–20 (1999).
- [118] D.E. Knuth, *Computers and Typesetting*, Band A-E (Addison-Wesley Co., Inc., 1987-91).
- [119] L. Lamport, *TEX- A Document Preparation System* (Addison-Wesley Co., Inc., 1985).
- [120] Dudenredaktion (Hg.), *Duden, Die deutsche Rechtschreibung*, Band 1 (Dudenverlag, Mannheim, 2000), 22 Auflage.
- [121] AVS Inc., *Advanced Visual Systems*, AVS Inc., 300 Fifth Avenue, Woltham, MA 02451, USA (1990-2000).
- [122] K. Brandenburg, DIAMOND Version 2.1a, Crystal Impact GbR, Bonn (1998).

Anhang

A. Kristallographische Daten und NFP-Parameter

Tab. A.1: *Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von BaNiO₂ [73, 109–111].*

Kristallsystem	orthorombisch				
Raumgruppe	C m c m (Nr. 63)				
Gitterkonstanten [pm]	a	573.5			
	b	919.0			
	c	475.5			
Summenformel	BaNiO ₂				
Z	4				
Atom	Lage	x	y	z	K
Ba	(4c)	0.0	0.345	1/4	1
Ni	(4a)	0.0	0.0	0.0	1
O	(8g)	1/4	0.08	1/4	1

Tab. A.2: *Basissatzparameter der Rechnungen an BaNiO₂.*

Atom	r _{MT}	Orbital	R _{sm}	E _{sm}
Ni	1.80	s	2.590	−0.507
		p	2.602	−0.200
		d	0.777	−0.200
Ba	3.18	s	5.395	−1.199
		p	1.352	−0.953
		d	1.972	−0.200
O	1.71	s	0.874	−1.315
		p	0.844	−0.383
		d	2.351	−0.100

Tab. A.3: *Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von BaNiO₃ [73, 109–112].*

Kristallsystem	hexagonal				
Raumgruppe	P 6 ₃ /m m c (Nr. 194)				
Gitterkonstanten [pm]	a	562.9			
	c	481.1			
Summenformel	BaNiO ₃				
Z	2				
Atom	Lage	x	y	z	K
Ba	(2d)	1/3	2/3	3/4	1
Ni	(2a)	0.0	0.0	0.0	1
O	(6h)	0.146 2	-0.146 2	1/4	1

Tab. A.4: *Basissatzparameter der Rechnungen an BaNiO₃.*

Atom	r _{MT}	Orbital	R _{sm}	E _{sm}
Ni	1.80	s	2.590	-0.507
		p	2.602	-0.200
		d	0.777	-0.200
Ba	3.18	s	5.395	-1.199
		p	1.352	-0.953
		d	1.972	-0.200
O	1.71	s	0.874	-1.315
		p	0.844	-0.383

Tab. A.5: *Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von CaNiN [73, 113].*

Kristallsystem	tetragonal				
Raumgruppe	I 4 ₂ /m m c (Nr. 131)				
Gitterkonstanten [pm]	a	358.09			
	c	700.95			
Summenformel	CaNiN				
Z	2				
Atom	Lage	x	y	z	K
Ca	(2e)	0.0	0.0	1/4	1
Ni	(2b)	1/2	1/2	0.0	1
N	(2c)	0.0	1/2	0.0	1

Tab. A.6: *Basissatzparameter der Rechnungen an CaNiN.*

Atom	r_{MT}	Orbital	R_{sm}	E_{sm}
Ca	3.20	s	3.733	−0.346
		p	3.823	−0.200
		d	1.744	−0.200
Ni	1.80	s	2.590	−0.507
		p	2.602	−0.200
		d	0.777	−0.200
N	1.50	s	0.994	−0.995
		p	0.859	−0.243

Tab. A.7: *Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von BeO [34, 114].*

Kristallsystem				hexagonal	
Raumgruppe				P 6 ₃ m c (Nr. 186)	
Gitterkonstanten [pm]		a	269.9		
		c	437.8		
Summenformel				BeO	
Z				2	
Atom	Lage	x	y	z	K
Be	(2b)	1/3	2/3	0.0	1
O	(2b)	1/3	2/3	0.378 6	1

Tab. A.8: *Basissatzparameter der Rechnungen an BeO.*

Atom	r_{MT}	Orbital	R_{sm}	E_{sm}
Be	1.51	s	2.315	−0.385
		p	1.661	−0.200
		d	2.315	−0.200
O	1.61	s	0.868	−1.305
		p	0.816	−0.368
		d	2.351	−0.100

Tab. A.9: Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von ZnO [34, 115].

Kristallsystem	hexagonal				
Raumgruppe	P 6 ₃ m c (Nr. 186)				
Gitterkonstanten [pm]	a	325.0			
		c	520.7		
Summenformel	ZnO				
Z	2				
Atom	Lage	x	y	z	K
Zn	(2b)	1/3	2/3	0.0	1
O	(2b)	1/3	2/3	0.381 9	1

Tab. A.10: Basissatzparameter der Rechnungen an ZnO.

Atom	r_{MT}	Orbital	R_{sm}	E_{sm}
Zn	2.50	s	2.081	−0.370
		p	2.488	−0.200
		d	0.934	−0.398
O	1.20	s	0.833	−1.240
		p	0.697	−0.281
		d	1.944	−0.100

Tab. A.11: Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von Cd [34, 116].

Kristallsystem	hexagonal				
Raumgruppe	P 6 ₃ /m m c (Nr. 194)				
Gitterkonstanten [pm]	a	297.3			
	c	561.9			
Summenformel	Cd				
Z	2				
Atom	Lage	x	y	z	K
Cd	(2c)	1/3	2/3	1/4	1

Tab. A.12: Basissatzparameter der Rechnungen an Cd.

Atom	r_{MT}	Orbital	R_{sm}	E_{sm}
Cd	2.80	s	2.275	−0.366
		p	2.727	−0.200
		d	1.035	−0.524

Tab. A.13: *Kristallographische Daten und Atomkoordinaten von In [34, 93, 117].*

Kristallsystem				tetragonal	
Raumgruppe				I 4/m m m (Nr. 139)	
Gitterkonstanten [pm]		a	325.1		
		c	494.5		
Summenformel				In	
Z				2	
Atom	Lage	x	y	z	K
In	(2a)	0.0	0.0	0.0	1

Tab. A.14: *Basissatzparameter der Rechnungen an In.*

Atom	r_{MT}	Orbital	R_{sm}	E_{sm}
In	3.07	s	2.047	-0.481
		p	2.328	-0.200
		d	1.029	-0.963

B. Hilfsmittel

Der vorliegende Text wurde mit dem Textsatzpaket $T_E X$ [118] und der Makroerweiterung $\mathcal{E}T_E X 2_\varepsilon$ [119] in neuer deutscher Rechtschreibung [120] erstellt. Die Abbildungen der Elektronendichte wurden mit dem Visualisierungspaket AVS [121], Strukturbilder mit DIAMOND [122] erzeugt.

Lebenslauf

Name	Michael Stephan
geboren am	31.08.1970
in	Sinsheim (Rhein-Neckar-Kreis)
Familienstand	ledig

Schul Ausbildung

1977–1981	Theodor-Heuss-Schule Sinsheim
1981–1990	Wilhelmi Gymnasium Sinsheim
Mai 1990	Abitur

Studium

1991–1993	Chemiestudium an der Universität Kaiserslautern (Grundstudium)
Okt. 1993	Diplomvorprüfung
1993–1996	Chemiestudium an der Technischen Hochschule Darmstadt (Hauptstudium)
Sept. 1996	Diplomhauptprüfung Diplomarbeit: Molekulardynamische Simulation von Saccharose in wäßriger Lösung, Prof. Dr. J. Brickmann
1997–	Promotionsstudium an der TH/TU Darmstadt

Qualifikationen

1997–	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der TH/TU Darmstadt
-------	--

Michael Stephan

11. Dezember 2000
Hochstraße 18
64283 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

(Michael Stephan)